PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 13. 1. Juli 1911. Redaktionsschluß für No. 14 am 29. Juni 1911. 12. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

W. Kaufmann u. W. Meier, Magnetische Eigenschaften elektrolytischer Eisenschichten. S. 513.

Chr. Ries, Die Ursache der Lichtempfindlichkeit des Selens. II. S. 522.

D. Enskog, Bemerkungen zu einer Fundamentalgleichung in der kinetischen Gastheorie. S. 533.

O. Lehmann, Struktur und Optik der Kristalltropfen. S. 540.

G. Vieth, Einfluß eines magnetischen Kraftfeldes auf kristallinisch-flüssige Substanzen. S. 546.

J. D. van der Waals jr., Über die Erklärung der Naturgesetze auf statistisch-mechanischer Grundlage. S. 547.

S. Pokrowsky, Über das spektrophotometrische Verschiebungsgesetz. S. 549.

R. Börnstein, Das neuerbaute physikalische Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule in Berlin. S. 551.

Besprechungen:

P. M. Balcells, P. J. G. Mollá u. R. Cirera, Abhandlungen des Ebro-Observatoriums in Tortosa. S. 559.

W. Ramsay, Moderne Chemie. S. 559.

M. Speter, Die chemischen Grundstoffe. S. 559.

H. A. Lorentz, Sichtbare und unsichtbare Bewegungen. S. 559.

P. Gruner, Kurzes Lehrbuch der Radioaktivität. S. 559.

Die Mineral-Hilfsquellen der Philippinen-Inseln. S. 560.

Tagesereignisse. S. 560.

Personalien. S. 560.

Gesuche. S. 560.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Magnetische Eigenschaften elektrolytischer Eisenschichten.

Von W. Kaufmann und W. Meier.

1. Einleitung. Die magnetischen Eigenschaften elektrolytischen Eisens sind öfters untersucht worden[1]); im allgemeinen zeigte sich, daß die Eisenniederschläge, wenn auch stark abweichend, je nach der Zusammensetzung der Elektrolytlösung, aus der sie gewonnen wurden, sich in ihren magnetischen Eigenschaften ähnlich wie Stahl verhielten, d. h. relativ große Remanenz und Koerzitivkraft besaßen. Beetz (l. c.) untersuchte Eisen, das in einem starken magnetischen Felde niedergeschlagen war, und fand an diesem einen starken remanenten Magnetismus, der durch nachträgliche Einwirkung eines Feldes nur noch verhältnismäßig wenig gesteigert werden konnte. Aus seinen Zahlen berechnet sich eine Remanenz von etwa 63, 81, 84, 91 Proz. für vier aus verschiedenen Lösungen erhaltenen Eisenpräparate.

Herr Maurain (l. c.) beobachtete im Jahre 1900, daß schon recht schwache Felder (10 bis 15 Gauß), wenn sie während der Entstehung des Eisens wirkten, genügten, um das Eisen bis zur Sättigung zu magnetisieren. Er fand ferner, daß die Hysteresiskurven für derartiges Eisen eine von der gewohnten durchaus abweichende Gestalt haben, nämlich fast diejenige eines Rechtecks, von dessen Ecken zwei etwas abgerundet sind (Fig. 1). Für ein im Felde Null niedergeschlagenes Eisen dagegen gibt er an, die gewöhnliche Form der Hysteresisschleife gefunden zu haben.

Die vorliegende Untersuchung wurde zuerst nur zu dem Zwecke in Angriff genommen, die von Maurain beobachteten Erscheinungen aus eigener Anschauung kennen zu lernen; gewisse Abweichungen unserer Resultate von denen

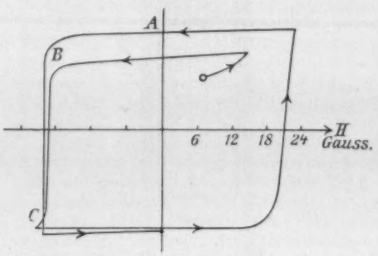


Fig. 1.

Maurains gaben jedoch Veranlassung, die Bedingungen für die Entstehung der Maurainschen Hysteresisschleifen näher zu untersuchen und namentlich ein Verfahren auszuarbeiten, welches konstante Resultate zu erzielen gestattete.

2. Die Hauptresultate der vorliegenden Untersuchung sind folgende:

a) Das Auftreten einer Hysteresisschleife der von Herrn Maurain angegebenen Form ist unabhängig davon, ob das Eisen bereits während seiner Entstehung oder erst nachträglich magnetisiert wird.

1) Beetz, Pogg. Ann. **111**, 107, 1860; Cailletet, C. R. **130**, 319, 1875; Du Bois, Phil. Mag. (5) **29**, 298, 1890; Leick, Wied. Ann. **58**, 691 u. **59**, 750, 1896; Houllevigue, Journ. d. phys. (3) **6**, 246, 1897; Sechelson, Wied. Ann. **67**, 37, 1899; Maurain, C. R. **131**, 410, 880, 1900, Journ. d. phys. (3) **10**, 123, 1901, Eclair. électrique **26**, 212, 1901; Schild, Ann. d. Phys. (4) **25**, 612, 1908.

b) Das Resultat Maurains, daß ein während der Elektrolyse wirkendes Feld schon bei geringen Intensitäten Sättigung bewirkt, wird bestätigt. Ein schwaches konstantes magnetisches Feld wirkt also auf sich bildendes Eisen ähnlich wie auf gewöhnliches Eisen unter dem Einflusse fortwährender Erschütterungen (vgl. Ewing, Magnet. Indulation usw., § 85).

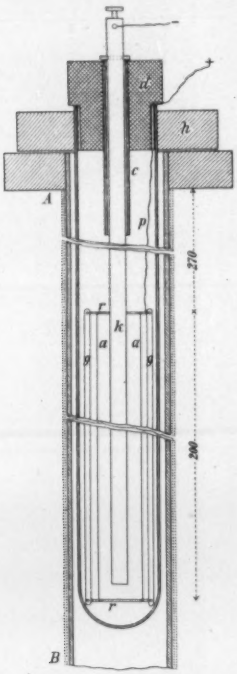


Fig. 2.

c) Die Maurainschen Hysteresisschleifen entstehen nur beim Innehalten ganz bestimmter Bedingungen für die Zusammensetzung der Lösung.

d) Die Gestalt der Hysteresisschleifen entspricht ziemlich genau einer von Herrn R. Gans publizierten[1]) theoretischen Kurve.

e) Die Eisenniederschläge verändern ihre magnetischen Eigenschaften sehr schnell, vermutlich durch Abgabe von Wasserstoff, und können durch kathodische Polarisation teilweise wieder regeneriert werden.

1) Göttinger Nachr. 1910, 28. Mai.

3. Apparat und Untersuchungsmethode. Der Apparat zur Erzeugung der Eisenniederschläge war bis auf die etwas abweichenden Dimensionen dem Maurainschen nachgebildet (Fig. 2). In einem unten geschlossenen Glaszylinder hing an einem Platindraht (p) ein Gestell aus zwei Glasstäben ($g\,g$), die oben und unten durch je einen aus 1 mm starkem Platindraht gebildeten Ring (r) verbunden waren. Vier dünnere parallele Platindrähte $a\,a$ verbanden beide Ringe und bildeten die Anode.

Als Kathode diente ein 6 mm dicker Messingstab (k), der durch ein in den Hartgummideckel (d) eingekittetes Glasrohr (c) zentriert war. Durch den Deckel führte ferner ein hier nicht mitgezeichnetes dünnes Glasrohr, das unten in eine Kapillare ausgezogen und rechtwinklig umgebogen war und zur langsamen Zuführung von Ammoniaklösung sowie zum Umrühren diente.

Der ganze Apparat war in ein Holzbrett h eingelassen und stak im Innern einer Drahtspule $A\,B$ von 93,9 cm Länge und 4 cm Durchmesser, die aus zwei Lagen von auf eine Glasröhre aufgewickeltem, 1 mm starkem, mit Emaille isoliertem Kupferdraht bestand. Die Spule diente zur Erzeugung des während der Elektrolyse bezw. während der magnetischen Messungen wirkenden Feldes bezw. zur Kompensation der senkrechten Komponente des Erdfeldes.

Aus der Windungszahl 1614 und der Länge berechnet sich das Spulenfeld zu $H = 21{,}55\,J_{\text{Amp.}}$

Zur Messung der Magnetisierung diente, da die magnetometrische Methode wegen der starken Störungen durch die städtische Straßenbahn nicht anwendbar war, eine Induktionsmethode.

Zu diesem Zwecke wurde in der eben beschriebenen Feldspule nach Entfernung des Elektrolysengefäßes eine Vorrichtung angebracht, welche gestattete, eine „Induktionsspule“ über den zu messenden Eisenniederschlag zu ziehen. Da sich die Induktionsspule dabei in dem mittleren homogenen Teile des Feldes bewegte, so rührte der entstehende Ausschlag des ballistischen Galvanometers nur von dem Eisen her und war seiner Magnetisierung direkt proportional. Als Galvanometer diente ein Drehspuleninstrument von Hartmann & Braun von etwa 2 Ohm Widerstand und 15 Sekunden Schwingungsdauer.

Das Feld wurde durch eine Akkumulatorenbatterie von 32 Volt erzeugt, die während der Messungen nicht anderweitig benutzt werden durfte. Die Regulierwiderstände waren so gewählt, daß in dem kritischen Feldbereich von etwa 20 Gauß eine möglichst feine Abstufung (etwa 0,002 Amp. = 0,042 Gauß) möglich war;

zur Messung der höheren Felder konnte die Empfindlichkeit des Siemensschen Präzisions-Amperemeters ohne Stromunterbrechung im Verhältnis 1 : 10 geändert werden.

4. Lösung und Elektrolyse. Herr Maurain gebrauchte für den größten Teil seiner Versuche einen Elektrolyten, der aus 20 g Ferriammoniumoxalat und 8 g Ammoniumoxalat in 1000 ccm Wasser bestand; über die Herkunft des Salzes und die Herstellung der Lösung macht er keine näheren Angaben. Die ersten Vorversuche, die wir mit den aus den angegebenen Salzen[1]) ohne besondere Vorsichtsmaßregeln hergestellten Lösungen ausführten, ergaben zwar bereits das oben unter b genannte Resultat, doch wich die Hysteresisschleife nicht wesentlich von der bekannten Form gewöhnlichen weichen Stahles ab. Beträchtliche Abweichungen der einzelnen Versuchsreihen in der Größe der pro Milliamperestunde erhaltenen Eisenmengen, im Werte ihrer Magnetisierung, in der Gestalt der Kurven ließen einen Einfluß geringer Änderungen in der Zusammensetzung der Lösung vermuten, der durch umfangreiche Versuche aufgeklärt werden mußte. Auf einige der hierbei gefundenen besonderen Einflüsse soll weiter unten eingegangen werden. Im folgenden geben wir zunächst das schließlich adoptierte Verfahren an, das zu einigermaßen konstanten Resultaten und zu Kurven der von Herrn Maurain angegebenen Gestalt geführt hat.

Das Eisensalz wurde kalt in destilliertem Wasser bis zur Sättigung gelöst und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Hälfte eingeengt. Von den hierbei entstandenen Kristallen wurden nur die am Boden der Kristallisierschale befindlichen schön ausgebildeten Exemplare benutzt; die Kristalle wurden erst unmittelbar vor Gebrauch aus der Mutterlauge entfernt, mit etwas Wasser abgespült, zwischen reinem Fließpapier getrocknet, gewogen und in Wasser im Verhältnis 40 : 1000 gelöst. Von dem Ammoniumoxalat wurde eine Vorratslösung von 16 : 1000 ebenfalls auf kaltem Wege hergestellt. Unmittelbar vor Gebrauch wurden 100 g der Eisenlösung in 100 g der Ammoniumsalzlösung hineingegossen und noch 10 ccm $^1/_{10}$ norm. NH_3 zugefügt. Es wurde stets auf peinlichste Sauberkeit aller Gefäße geachtet; die Kristalle kamen nur mit einer Platinpinzette und mit reinstem Filtrierpapier in Berührung. Da die Eigenschaften des Eisenniederschlages vor allem von dem Gehalt der Lösung an freier Säure (d. h. also von Wasserstoffionen) abzuhängen schienen (siehe § 10), so mußte während der Elektrolyse einem zunehmenden Säuregehalt der Lösung durch passenden Ammoniakzusatz vorgebeugt werden. Dazu diente das oben erwähnte Glasrohr, durch welches von Zeit zu Zeit etwas NH_3, und zwar etwa 3 ccm $^1/_{10}$ norm. NH_3 für jede 10 mg Eisen hinzugefügt wurde.

Der als Kathode dienende Messingstab wurde unmittelbar vor dem Beginn der Elektrolyse mit Schmirgel hochglanzpoliert und in konzentrierter Sodalösung gebadet. Hierauf erfolgte zunächst oberflächliche Abspülung, Abreiben mit Filtrierpapier, bis dieses völlig weiß blieb, und Wägung des Stabes. Nach der Wägung wurde der Stab nochmals in reiner konzentrierter Sodalösung gebadet, mit destilliertem Wasser abgespritzt und noch naß in die Elektrolytlösung hineingesteckt. Die völlig gleichmäßige Benetzung des Stabes durch das Spülwasser erwies sich als genügendes Kriterium seiner Sauberkeit.

Die Elektrolyse erfolgte mit 100 bis 200 Milliampere; ein wesentlicher Einfluß der Stromdichte konnte innerhalb dieser Grenzen nicht konstatiert werden. Die Eisenmenge pro Amperestunde betrug etwa 350 bis 400 mg. Nach dem Faradayschen Gesetz sind für dreiwertiges Eisen rund 700 mg zu erwarten. Die Abweichung rührt davon her, daß, wie schon Maurain bemerkt die Lösung das Eisen angreift.

Nach der Elektrolyse wurde die Kathode sofort mit Filtrierpapier trocken gerieben und dann zur Bestimmung der Eisenmenge nochmals gewogen. Ein Abspülen des Eisens vor der Trocknung war insofern schädlich, als dann das Eisen sein blankes Aussehen verlor und rascher „alterte" (siehe § 7). Das frisch niedergeschlagene Eisen scheint also vom Wasser angegriffen zu werden.

Wegen der raschen Veränderlichkeit des Eisens (siehe § 7) erfolgte die erste magnetische Messung meist sofort nach der Herstellung.

5. Bestimmung der Magnetisierungskurven. Wir bezeichnen ein Feld, dessen Richtung mit derjenigen der Vertikalkomponente des Erdfeldes übereinstimmt, das also von oben nach unten gerichtet ist, als ein positives. Entsprechend wird die ein solches Feld erzeugende Stromrichtung in der Spule und ferner der an dem positiv magnetisierten Eisen gemessene ballistische Ausschlag als positiv bezeichnet. Das während der Elektrolyse wirkende Feld H_0 ist stets positiv oder Null.

Die Ausschläge des ballistischen Galvanometers bedurften einer kleinen Korrektion, da das Spulenfeld nicht ganz homogen war, so daß bei eingeschaltetem Strom auch ohne Eisen ein Ausschlag entstand, wenn die Induktionsspule verschoben wurde. Derselbe betrug —3 Skalenteile bei einem Spulenfeld von 50 Gauß. Da

1) Die Salze waren von E. Merck in Darmstadt bezogen.

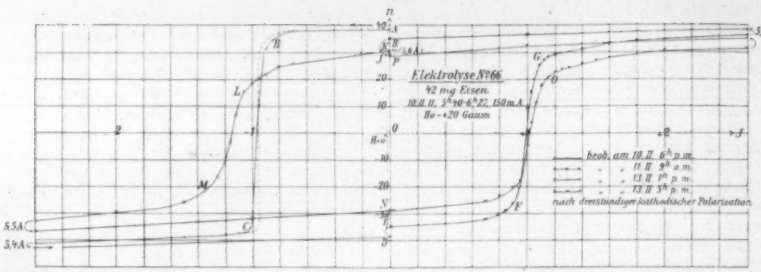


Fig. 3.

eine Feldänderung von 1 Gauß bei feststehender Spule 19,5 Skalenteile ergab, so betrug die Inhomogenität etwa 0,15 Gauß bei im ganzen 50 Gauß oder 0,3 Proz. Da 50 Gauß durch einen Strom von 2,3 Amp. erzeugt werden, so ist zu den gemessenen Ausschlägen die Korrektion $+J \cdot 3/2{,}3$ zu addieren. Die weiter unten mitgeteilten Resultate sind bereits mit dieser Korrektion versehen.

Die vertikale Komponente des Erdfeldes beträgt 0,44 Gauß, zu deren Kompensation ein Strom von 0,020 Amp. erforderlich ist. Einem Spulenstrome J entspricht also ein Feld:

$$H = 21{,}55\,(J + 0{,}020).$$

Aus den Dimensionen der Induktionsspule (1480 Windungen von 0,5 mm starkem Draht, innerer Durchmesser 1,0 cm, äußerer Durchmesser 1,65 cm, 8 Lagen, Länge 10 cm) ergibt sich die mittlere Fläche einer Windung zu 1,40 cm². Ein Feld von 1 Gauß erzeugt hierin einen Ausschlag von 19,5 Skalenteilen. Wenn also ein Eisenniederschlag n Skalenteile gibt, so entspricht diesen eine gesamte Kraftlinienzahl von $n \cdot 1{,}40/19{,}5 = 0{,}072 \cdot n$ Gauß $\times$ cm², oder eine Polstärke:

$$m = \frac{0{,}072}{4\pi} \cdot n = 0{,}00573 \cdot n.$$

6. Allgemeine Resultate. Die Kurven $ABCD$ der Fig. 3 und 4 zeigen die typische Form der Hysteresiskurve für einen nach den Vorschriften von § 5 hergestellten Eisenniederschlag, wenn man die Beobachtung unmittelbar nach der Herstellung ausführt. Die näheren Daten der Elektrolyse sind neben den Kurven angegeben. Abszisse ist der Spulenstrom, Ordinaten sind die Galvanometerausschläge n; über die Absolutwerte siehe § 8. Fig. 3 zeigt durchaus das von Herrn Maurain angegebene Verhalten, nämlich fast konstante Magnetisierung bis dicht an das Koerzitivfeld H_c heran (Strecke AB), dann sehr rasches Umbiegen und fast senkrechten Absturz zu negativen Werten (Strecke BC). Der ganze Umschlag erfolgt in einem Feldintervall von etwa 3 Gauß. Vom Punkte C ab läßt Herr Maurain das Feld wieder auf Null zurückgehen (vgl. Fig. 1). Wir haben es vorgezogen, die Kurve weiter zu verfolgen, wobei sich als neue Eigentümlichkeit ein ziemlich scharfer Knick im Punkte C zeigte, jenseits dessen die Kurve fast horizontal verläuft.

Über $J = 2{,}6$ hinaus waren keine sehr exakten Messungen mehr möglich, weil das Galvanometer infolge von Schwankungen des Spulenstromes und Thermoströmen, die von der stark erwärmten Feldspule erzeugt wurden, zu unruhig wurde. Es wurde jedoch stets der

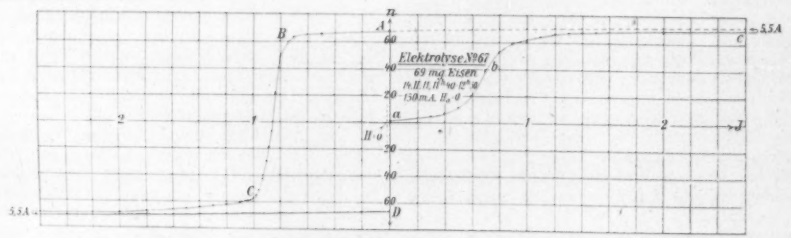


Fig. 4.

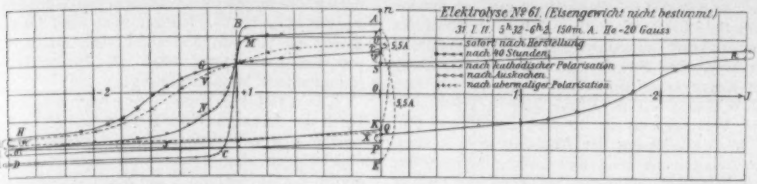


Fig. 5.

Strom noch bis auf etwa 5,5 Amp., also H bis auf etwa 120 Gauß gesteigert. Einige Messungen auch bis zu diesen Feldern hinauf ergaben eine weitere Zunahme von n um höchstens 10 Proz. (siehe Fig. 6 und 7).

Fig. 4 zeigt einen Eisenniederschlag, der im Felde Null, d. h. bei einem zur Kompensation des Erdfeldes dienenden Spulenstrom von $-0{,}0204$ Amp. entstanden ist. abc ist die Nullpunktskurve, die nicht von der gewohnten Form abweicht; der schwache Anfangsmagnetismus rührt von nicht ganz genauer Kompensation des Erdfeldes her. Der absteigende Ast $ABCD$ zeigt wieder dieselbe charakteristische Form, wie in Fig. 3, den plötzlichen Absturz BC und den Knick bei C, nur ist das Stück BC weniger steil und deutlich gekrümmt. Jedenfalls weicht auch diese Kurve von der gewohnten Form so stark ab, daß man dem vorliegenden Eisen eine von der gewöhnlichen durchaus abweichende Konstitution zuschreiben muß.

Nun ist es bekannt, daß elektrolytisches Eisen unter Umständen ziemlich große Mengen von Wasserstoff enthält[1]); daß auch im vorliegenden Falle der Wasserstoffgehalt des Eisens für die Gestalt der Magnetisierungskurve mitbestimmend ist, scheint aus den folgenden Versuchen hervorzugehen.

Überläßt man einen Eisenniederschlag sich selbst und untersucht ihn nach einiger Zeit von neuem, so findet man eine andere Magnetisierungskurve; die Kurven $EFGH$ und $IKLMN$ in Fig. 3 sind z. B. 15 bezw. 67 Stunden nach Herstellung des Stabes aufgenommen; die Magnetisierbarkeit hat abgenommen, die Koerzitivkraft ist größer geworden, der Knick C hat einer stetigen Biegung G bezw. M Platz gemacht, so daß die Gestalt der Kurve sich der gewöhnlichen genähert hat.

Unterwirft man nun einen so „gealterten" Stab kurze Zeit hindurch einer kathodischen Polarisation, so werden die ursprünglichen Eigenschaften teilweise regeneriert, wie aus der Kurve NOP hervorgeht, die nach dreistündiger Polarisation in verdünnter Essigsäure erhalten wurde.

Eine ähnliche Versuchsreihe zeigt Fig. 5; die nötigen Daten sind in der Figur angegeben. Hier ist sowohl die Alterung in 40 Stunden als auch die Regeneration durch 25 Minuten dauernde Polarisation in Ammoniumoxalatlösung sehr auffällig; der eigentümliche Knick bei N, der in ähnlicher Weise noch mehrfach beobachtet wurde, scheint auf eine Zusammensetzung des regenerierten Eisens aus zwei Schichten von verschiedenem H_c hinzuweisen. Die Wirkung der Polarisation erreicht nach etwa 20 bis 30 Minuten ihren Grenzwert. Der regenerierte Stab wurde nunmehr während einiger Minuten in siedendes Wasser getaucht. Wenn die Alterung von einer Wasserstoffabgabe herrührte, so war eine Beschleunigung dieses Vorgangs durch Erhitzung zu erwarten; in der Tat zeigte sich der erwartete Effekt in einer Abnahme des remanenten Magnetismus von 18 auf 14,5 (von P nach Q) und einem Ansteigen von J_c bis auf 1,75, also $H_c = 37{,}7$ Gauß. Auch jetzt ließ sich durch nochmalige Polarisation eine teilweise Regenerierung erzielen; der remanente Magnetismus stieg von selbst, d. h. ohne daß inzwischen ein Feld außer dem Erdfelde einwirkte, von 11 auf 16 (von S nach T) und nach Einwirkung von 5,5 Amp. auf 18 (U).

Daß eine völlige Regeneration nicht möglich ist, erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, daß die sich ausscheidenden Wasserstoffionen nur durch Diffusion in das Innere des Stabes gelangen können, daß also die Hauptwirkung auf die äußere Oberfläche beschränkt bleibt. Eine Gewichtsänderung des Eisens konnte weder bei der Alterung noch bei der Regeneration festgestellt werden.

7. Korrektion wegen Alterung, Änderung der Lösung und Erdmagnetismus. Die unmittelbar beobachteten Kurven sind aus dreierlei Gründen verzerrt und bedürfen einer Korrektion.

a) Der Alterungsvorgang, welcher jedenfalls zuerst rasch und dann allmählich langsamer verläuft, findet auch schon während der Elektrolyse

1) Vgl. Cailletet, l. c. u. Houllevigue, l. c.

statt, so daß das erhaltene Eisen aus verschieden alten Schichten mit entsprechend verschiedener Koerzitivkraft zusammengesetzt ist. Während der etwa eine Stunde dauernden Beobachtung der Kurve setzt sich dieser Prozeß noch fort. Die Wirkung auf die Kurve besteht offenbar in einer Verringerung der Steilheit des Stückes BC.

b) Die Wirkung der Alterung wird je nach der Zusammensetzung der Lösung kompensiert oder vermehrt durch die Änderung der Lösung während der Elektrolyse, welche durch den in § 4 erwähnten Ammoniakzusatz allerdings großenteils kompensiert wurde. Wenn man ohne einen solchen Zusatz mehrere Niederschläge nacheinander aus der gleichen Lösung herstellte, so war die Koerzitivkraft der späteren Niederschläge größer[1]).

c) Trotz der außerordentlichen Dünnheit der Eisenschichten ist doch die Entmagnetisierungswirkung der Pole nicht ganz zu vernachlässigen. Da die Entmagnetisierung für einen dünnen Eisenzylinder nicht gleichmäßig, sondern offenbar nach den Enden zu stärker ist, so konnte nur durch eine Überschlagsrechnung ermittelt werden, daß der Maximalwert des entmagnetisierenden Feldes von der Größenordnung von etwa 1 Gauß war. Der geradlinig abfallende Kurventeil BC erstreckt sich aber über einen Strombereich von etwa 0,1 Amp., also etwa 2 Gauß.

Nimmt man alle drei Ursachen zusammen, welche den Abfall BC verlangsamen, so erscheint es sehr wahrscheinlich, daß für einen ungealterten, völlig homogenen und unendlich langen Eisenniederschlag das Stück BC völlig senkrecht sein würde.

8. Absolutwerte. Der Galvanometerausausschlag im Felde Null, also der vom remanenten Magnetismus allein herrührende, beträgt pro Milligramm Eisen rund einen Skalenteil. (Die Abweichungen der einzelnen Präparate sind ziemlich beträchtlich und schwanken zwischen 0,85 bis 1,15 Skalenteilen pro Milligramm, ohne daß ein Grund für die Abweichungen angebbar wäre.) Nach § 5 beträgt also die Polstärke pro Milligramm Eisen 0,00573 C.G.S.

Die Länge der Eisenschicht ist 20 cm, also beträgt das magnetische Moment pro Milligramm: $20 \cdot 00573 = 0{,}115$. Nimmt man die Dichte des Eisens zu 7,8 an, so erhält man als Moment pro Kubikzentimeter oder als Intensität der (remanenten) Magnetisierung:

$$J_r = 0{,}115 \cdot 7{,}8 \cdot 1000 = 897 \text{ oder rund } 900.$$

Unter der Annahme einer Remanenz von 83 Proz., welche sich aus den wenigen vorliegenden Beobachtungen für Felder von über 100 Gauß ergibt, beträgt demnach die Sättigungsintensität:

$$J_{max} = 900/0{,}83 = \text{rund } 1100.$$

Die Koerzitivkraft schwankt bei den einzelnen nach dem in § 4 angegebenen Rezept hergestellten Proben zwischen etwa $H_c = 19$ und $H_c = 24$ Gauß. (Über die Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Zusammensetzung der Lösung siehe die Anmerkung in § 7 sowie § 10.)

Die Anfangspermeabilität berechnet sich aus Versuch No. 67 (Fig. 4) wie folgt: Für $J = 0$ betrug $n = 1{,}4$; für $J = 0{,}3$ Amp., also $H = 21{,}55 \times 0{,}3 = 6{,}5$ betrug $n = 4{,}9$. Also ist: $\delta n/\delta H = (4{,}9 - 1{,}4)/6{,}5 = 0{,}54$ für eine Eisenmenge von 69 mg. Also pro Milligramm Eisen: $\delta n/\delta H = 0{,}54/69 = 0{,}0078$. Folglich ist die Suszeptibilität: $\varkappa = 0{,}0078 \cdot 900 = 7{,}0$ und die Anfangspermeabilität: $\mu_a = 1 + 4\pi\varkappa = \mathbf{89}$.

Vergleicht man obige Zahlen mit den für gewöhnliche Eisenarten gefundenen, so zeigt sich eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verhalten ungehärteten Stahles, eine Tatsache, auf welche schon Houllevigue (l. c.) aufmerksam machte. So findet man z. B. bei Gumlich und Rogowski[1]) folgende Angaben für ungehärteten Stahl: $J_{max} = 1580$, $J_r = 1040$, $H_c = 16{,}7$ Gauß, $\mu_a = 73$.

9. Vergleichung mit der Gansschen Theorie. Die bereits erwähnte Theorie von Herrn R. Gans operiert in ähnlicher Weise wie die Theorien von Langevin[2]) und Weiß[3]) und wie viel früher auch schon Ewing[4]) mit dem Begriff des „molekularen Feldes", welches sich zu dem äußeren Felde addiert. Während aber Herr Langevin seine Theorie zunächst nur auf Gase anwendet und die Herren Ewing und Weiß dieselbe für ein regelmäßiges Molekülgitter, also für einen Eisenkristall sowie für ein aus solchen Kristallen in regelloser Weise zusammengesetztes Eisen durchführen, entwickelt Herr Gans für eine völlig regellose Anhäufung von Molekularmagneten, also für ein amorphes Eisen, zunächst eine Beziehung zwischen dem gesamten molekularen Felde K und der Magnetisierung M. Das molekulare

1) Folgende Tabelle zeigt dies; die Lösung entsprach dem in § 4 gegebenen Rezept, nur unterblieb der weitere NH_3-Zusatz während der Elektrolyse:

Elektrolyse No.	mg Fe	$\mathcal{J}_c$
37	62	0,80
38	42	0,92
39	31	1,04
40	31	1,14
41	25	1,15

1) Ann. d. Phys. (4) **34**, 255, 1911.
2) Ann. de chim. et phys. (8) **5**, 70, 1905.
3) Thèses de doctorat Paris 1896; Journ. d. phys. **3**, 194, 1904, **4**, 836, 1905.
4) Phil. Mag. 1890.

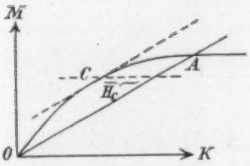


Fig. 6.

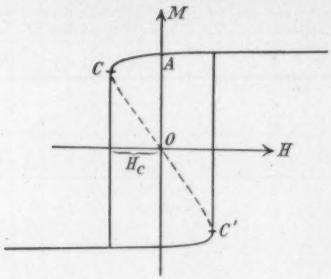


Fig. 7.

Feld setzt sich aber aus dem äußeren Felde H und einem von der Magnetisierung M selbst herrührenden Anteil zusammen, so daß

$$K = H + 4\pi/3 \cdot M. \qquad (1)$$

Aus der allgemeinen Magnetisierungskurve, die nur einen Zusammenhang zwischen M und K liefert, wird dann die spezielle Magnetisierungskurve des gerade vorliegenden Eisens, d. h. M als Funktion von H, durch eine Scherung gewonnen, wobei die Neigung der Scherungslinie eine für die Eisensorte charakteristische Konstante ist.

Die schematischen Fig. 6 und 7 zeigen erstens die M–K-Kurve, zweitens die M–H-Kurve, welche aus der ersteren durch die Scherung erhalten ist. A ist die Scherungslinie. Der gestrichelte Teil zwischen C und C' ist labil, an diesen Stellen findet also ein plötzliches „Umklappen" des Magnetismus statt, so daß die wirkliche Magnetisierungskurve durch den ausgezogenen Linienzug dargestellt ist.

Diese Magnetisierungskurve gilt, wie gesagt, nur für einen sogenannten „Elementarkomplex", d. h. für ein homogenes, aber völlig ungeordnetes Konglomerat von Eisenmolekeln. Da fast alles bisher untersuchte Eisen aber kristallinische Struktur hat, so waren Kurven der beschriebenen Art dort nicht zu erwarten. Eine Erweiterung seiner Theorie auf derartiges aus einzelnen Elementarkomplexen in regelmäßiger oder unregelmäßiger Weise zusammengesetztes Eisen hat Herr Gans in Aussicht gestellt.

Eine Vergleichung der oben beschriebenen Magnetisierungskurven für das elektrolytische Eisen, welches makro- und mikroskopisch durchaus strukturlos erscheint, drängt nun unmittelbar zu der Vermutung, daß man es hier mit einem Zustand des Eisens zu tun habe, welcher demjenigen der Gansschen Elementarkomplexe, d. h. also dem Zustande völliger molekularer Unordnung, zum mindesten sehr nahe komme.

Auf die allgemeine Ähnlichkeit der Maurainschen Kurven mit seiner theoretischen Kurve hat Herr Gans schon hingewiesen. Unsere Beobachtungen ergeben die Möglichkeit einer genaueren Vergleichung.

Da jede Ungleichförmigkeit im Eisen, jede kleine Lücke im Innern Abweichungen in Richtung einer Annäherung an die gewöhnliche Magnetisierungskurve ergeben muß, so ist an eine exakte numerische Übereinstimmung natürlich nicht zu denken. Namentlich begreift man leicht, daß auch oberhalb des Koerzitivfeldes die Kurve nicht völlig reversibel ist, wie es die Ganssche Theorie verlangt.

Die M—K-Kurve hat nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn Gans, wenn man die Wärmebewegung in Rücksicht zieht, eine etwas andere Gestalt, als in seiner Abhandlung angegeben, wo sie aus einem geradlinigen und gekrümmten Stück zusammengesetzt ist. Ihre Gleichung lautet vielmehr:

$$M = \coth(x) - 1/x, \qquad (2)$$

wobei x eine K proportionale Größe. Dieselbe Kurve ist bereits von Langevin (l. c.) abgeleitet worden. Ihre Gestalt ist in Fig. 6 ungefähr angedeutet.

Trägt man nun diese Kurve in passend gewähltem Maßstabe auf und wählt die Scherungslinie so, daß ein möglichst guter Anschluß an die Beobachtung erreicht wird, so erhält man das Bild der Fig. 8, in welcher die ausgezogene Kurve die Beobachtungen an dem Eisenpräparat No. 32 darstellt. Es ist hier ein vollständiger Zyklus bis zu $+5$ Amp. gemessen, und die Beobachtungen beider Hälften stimmen sehr gut überein. Die gestrichelte Kurve zeigt den theoretischen Verlauf unter der Annahme, daß die Remanenz 83 Proz. beträgt, die Sättigung also 56 Skalenteilen entspricht, und derartiger Wahl der Scherung, daß für $H = 0$ beide Kurven sich schneiden.

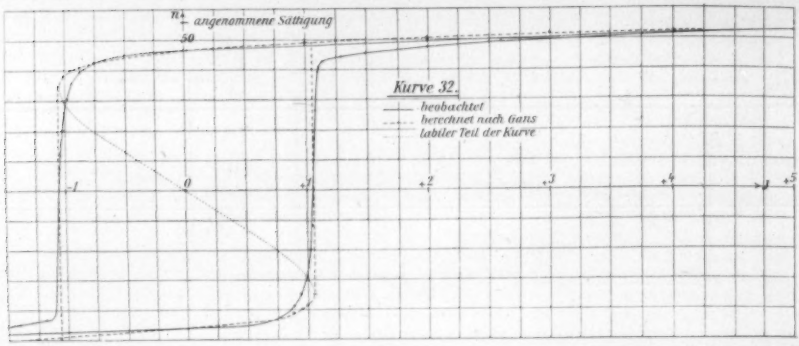


Fig. 8.

10. Spezielle Ergebnisse bezüglich des Einflusses der Lösung auf die Form der Magnetisierungskurve. Die Untersuchung hatte zwar wesentlich die Ermittelung derjenigen Versuchsbedingungen zum Zwecke, welche zur Erzielung von solchen Eisenniederschlägen führten, die den Angaben Herrn Maurains und der Theorie Herrn Gans' möglichst entsprachen; doch zeitigten die langwierigen systematischen Variationen in der Zusammensetzung des Elektrolyten natürlich noch manche nicht uninteressante Nebenresultate. Eine Hauptschwierigkeit bildet die leichte Zersetzlichkeit des Eisenammoniumsalzes, die schon bei der Herstellung des Ausgangsmaterials sich bemerkbar macht. So zeigte es sich zum Beispiel, daß die oben genannten Resultate zwar mit dem von Merck-Darmstadt bezogenen Salz stets zu erzielen waren, daß dagegen ein von Kahlbaum-Berlin bezogenes Salz nicht zu gebrauchen war und selbst nach zweimaligem Umkristallisieren abweichende Kurven ergab. Äußerlich machte sich die abweichende Beschaffenheit des Kahlbaumschen Salzes dadurch bemerkbar, daß beim Einengen der Lösung sich einige Dezigramme eines schwer löslichen weißen Salzes ausschieden, das auf einem *Pt*-Blech in der Flamme restlos verdampfte und das spez. Gewicht 1,64 hatte. Wahrscheinlich bestand dasselbe aus saurem Ammoniumoxalat $[(NH_4)HC_2O_4]$.

Die Wirkung des NH_3-Zusatzes geht aus folgender Versuchsreihe hervor, welche das Verhalten von vier rasch hintereinander hergestellten Niederschlägen zeigt; die Lösung wurde jedesmal aus einer bereit gehaltenen Vorratslösung neu hergestellt und nur der NH_3-Zusatz variiert. Das Feld H_0 betrug jedesmal 15 Gauß, der Elektrolysenstrom 100 Milliampere, die Dauer der Elektrolyse 60 Minuten.

Tabelle 1. (Elektrolysen No. 57 und 58.)

No.	NH_3-Menge $^1/_{10}$ norm.	*Fe*-Menge	Remanenz	Remanenz / *Fe*-Menge	Koerzitivkraft
1	0 ccm	43 mg	35 Skalent.	0,81	1,20 Amp.
2	3 „	46 „	46 „	1,00	1,00 „
3	7 „	40 „	40,5 „	1,01	0,90 „
4	11 „	46 „	47,5 „	1,03	0,93 „

Man sieht, wie durch 3 ccm NH_3 bereits die Magnetisierung von 0,81 bis 1,00 pro Milligramm Eisen erhöht wird; weiterer Zusatz beeinflußt die Magnetisierung kaum mehr; dagegen wird die Koerzitivkraft weiter herabgedrückt bis zu einem Minimum bei etwa 7 ccm.

Die ursprünglich grüne Lösung wurde durch 7 ccm NH_3 gelblichgrün, durch 11 ccm orangegelb gefärbt; wahrscheinlich rührte die Färbung von kolloidalem Eisenhydroxyd her. Durch Zusatz größerer Mengen von NH_3 konnte in der Tat dunkelrote Färbung erhalten werden und nach etwa 24 Stunden trat Ausflockung des Eisenhydroxyds ein. Wurde eine mit 7 bis 10 ccm NH_3 versetzte Lösung elektrolysiert, so stellte sich die ursprünglich grüne Farbe wieder her. Der in § 4 angegebene weitere NH_3-Zusatz während der Elektrolyse hielt den Zustand angenähert konstant. Für im ganzen durchschnittlich ausgeschiedene 40 mg $\overset{+++}{Fe} = 3 \cdot 40/56 =$ rund 2 mg-Äq. wurden nämlich zugesetzt $10 + 4 \cdot 3 = 22$ ccm $^1/_{10}$ normales NH_3, das sind 2,2 mg-Äq.

11. Abhängigkeit der Magnetisierung von H_0. Die Induktionsmethode gestattete nicht, die Magnetisierung während der Elektrolyse unter Einwirkung des Feldes H_0 zu messen; es wurde vielmehr nur der nachherige remanente Magnetismus im Felde 0 (genauer im Erdfelde) gemessen. Da jedoch H_0 nur klein war (nicht

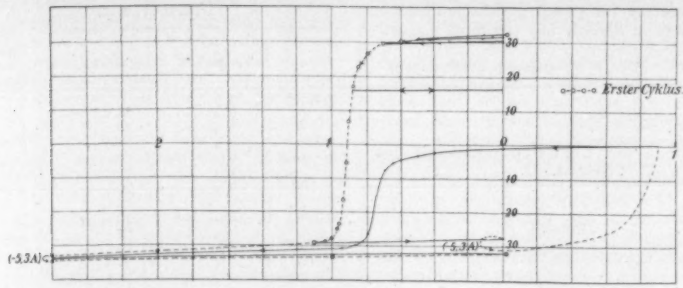


Fig. 9.

über 20 Gauß), so war wegen des geringen Abfalls des absteigenden Astes der Hysteresiskurve der Unterschied zwischen dem remanenten Magnetismus (n_r) und dem zu H_0 gehörigen temporären (n_t) zu vernachlässigen. In der Tabelle 2 ist der Zusammenhang zwischen n_r und H_0 dargestellt. Ferner bedeutet n_r' den nach Einwirkung von 3 Amp. oder rund 60 Gauß verbleibenden remanenten Magnetismus. Sämtliche Versuche der Reihe wurden mittels der gleichen Vorratslösung gemacht.

Tabelle 2.

Elektrolyse No.	H_0	n_r	n_r'	mg Fe	$\frac{n_r}{\text{mg } Fe}$	$\frac{n_r'}{\text{mg } Fe}$
14	0	0	18,5	28	0	0,66
15	1	8	20,5	29	0,27	0,71
16	2	26,5	36	56	0,47	0,625
17	3	33	35,5	52	0,64	0,68
18	4	25	28,5	43	0,58	0,66
19	20	30	29,5	46	0,65	0,64

Die Ergebnisse stimmen mit denen Herrn Maurains qualitativ überein; die Sättigung für $n_r/\text{mg}\,Fe$ ist schon bei wenigen Gauß erreicht; $n_r/\text{mg}\,Fe$ ist innerhalb der hier ziemlich beträchtlichen Versuchsschwankungen unabhängig von H_0.

Aus den ersten vier Zeilen folgt, daß bis zu etwa $H_0 = 3$ ein Anstieg von n_r/mg um etwa 0,25 pro Gauß erfolgt; dem entspricht nach § 9 ein Moment von $0{,}25 \cdot 900 = 225$ pro ccm. Die Suszeptibilität hat also, bezogen auf ein während der Elektrolyse wirkendes Feld, den ungeheuren Anfangswert $\varkappa_a = 225$ und $\mu_a = 4\pi \cdot 225 + 1$ = rund 2800, also etwa 30mal größer, als bei nachträglicher Magnetisierung. Ewing (l. c.) fand für einen im Felde stark erschütterten weichen Eisendraht etwa

$$\mu_a = 80000, \text{ also } \varkappa_a = \frac{80000}{4\pi} = 6400.$$

12. Mehrfache und unterbrochene Magnetisierung. Durch mehrmaliges (bis zu 250mal) Ummagnetisieren zwischen $+5{,}5$ Amp. wird die Magnetisierungskurve nicht wesentlich geändert; doch sind gerade in bezug auf diesen Punkt die Versuchsreihen nicht ganz vollständig, da sie vor Auffindung der Alterungserscheinung gemacht sind, so daß nicht ganz feststeht, ob die kleinen beobachteten Abrundungen von dem Ummagnetisieren oder von der Alterung herrühren.

Über das Verhalten bei unterbrochenen Zyklen gibt die in Tabelle 3 und in Fig. 9 dargestellte Versuchsreihe an einem im Felde 0 erzeugten Stab Auskunft. Für eine quantitative Bestimmung der differentiellen Suszeptibilität an den einzelnen Punkten der Magnetisierungskurve reicht die Genauigkeit der Methode nicht aus. Den mitgeteilten Messungen ging ein vollständiger Magnetisierungszyklus zwischen $+5$ Amp. voraus.

Tabelle 3. (Elektrolyse No. 49.)

Amp.	n	Amp.	n	Amp.	n
0	32,4	0	27,2	−0,84	−29,1
−0,5	31,0	−5,3	—	−0,87	−29,9
0	31,7	+0,0	+ 0,2	−0,95	−30,7
−0,5	30,7	0	− 1	−1,2	−31,1
−0,7	29,4	−0,4	− 2,7	−2,6	−33,4
0	30,7	−0,5	− 3,5	−5,3	—
−0,7	29,8	−0,6	− 4,6	−2,5	−34
−0,9	15,8	−0,7	− 7,9	0	−32
0	16,7	−0,8	−26,5		
−1,1	−29,4	−0,82	−28,3		

Innerhalb der Versuchsfehler scheint der Verlauf der Magnetisierung in dem Bereiche zwischen der eigentlichen Magnetisierungskurve und der Feldstärke 0 reversibel zu sein. Interessant ist der Teil der Kurve in der Nähe des Nullpunktes. Das Eisen befindet sich dort nicht nur im unmagnetisierten Zustand, sondern ist

auch namentlich für positiv gerichtete Felder in ziemlich weitem Bereich fast gar nicht magnetisierbar.

(Eingegangen 21. April 1911.)

Die Ursache der Lichtempfindlichkeit des Selens. II.

Von Chr. Ries.

(Schluß.)

c) Abhängigkeit des Effektes von der Feuchtigkeit. — Selenhygrometer.

Die Vermutung, daß das anomale Verhalten auf Feuchtigkeit des Selens zurückzuführen sei, war naheliegend, ja die Zunahme des Effektes nach der Herstellung, ferner die täglichen Schwankungen des Dunkelwertes drängten zu der Annahme, daß die Luftfeuchtigkeit hier im Spiele sei. Ein Vergleich der Schwankungen der Dunkelleitfähigkeit einer anomalen Selenzelle mit den Änderungen der Luftfeuchtigkeit innerhalb vier Wochen ergab eine recht gute Übereinstimmung. Für die ersten 13 Tage sind diese Änderungen in Fig. 7 graphisch dargestellt; die punktierte Kurve gibt die Schwankungen der Luftfeuchtigkeit an. Aus Tabelle 5 sind die Änderungen von Luftfeuchtigkeit, Leitfähigkeit und Temperatur für dieselbe Zeit zu ersehen.

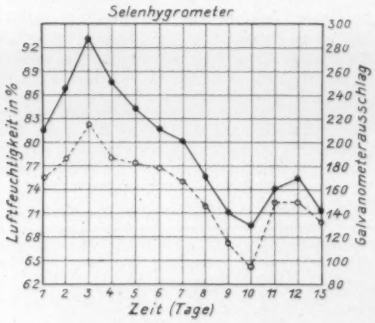


Fig. 7.

Meine anomalen Zellen besaßen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (wenigstens in der Nähe der Zimmertemperatur). Erwärmung bewirkte also eine Leitfähigkeitszunahme. Da die Zellen ziemlich stark auf Wärmewirkungen reagieren, so wäre bei größeren Temperaturunterschieden ein Vergleich wohl unmöglich geworden. Es wurde jedoch ein nie geheiztes Zimmer gefunden, dessen Temperatur, trotzdem die Ventilation dauernd geöffnet war, innerhalb Wochen nahezu konstant blieb. Hygrometer und ein Kästchen mit der Selenzelle waren nebeneinander aufgehängt. Das Selenpräparat war wohl vor den Einflüssen des Lichtes, nicht aber der Luft geschützt. Die Temperatur wurde gemessen an zwei gut übereinstimmenden Thermometern, von denen das eine am Hygrometer befestigt war, während das andere mit seiner Skala zum Teil aus dem Kästchen herausragte. Der Temperaturunterschied betrug innerhalb der angegebenen Zeit nur $1^1/_2{}^0$ C. Der Einfluß des Temperaturwechsels ist aus der Tabelle leicht zu ersehen; so wäre am 8. und 13. Tage bei höherer Temperatur der Ausschlag wohl etwas größer gewesen. Daß aber der Temperaturwechsel nicht allein die Ursache der Schwankungen des Dunkelwertes ist, ergibt sich nicht bloß aus dem gleichen Verlauf der beiden Kurven, sondern auch daraus, daß innerhalb der ersten drei Tage bei gleicher Temperatur der Ausschlag zugleich mit der Luftfeuchtigkeit wuchs, vom 5. bis zum 6. Tage und vom 8. bis zum 9. Tage der Ausschlag trotz Temperaturzunahme fiel, vom 10. bis zum 11. Tage aber trotz Temperaturabnahme stieg. Bemerkenswert ist das verhältnismäßig langsame Anwachsen der Leitfähigkeit am 11. Tage; läßt man aber den 11. Tag unberücksichtigt, so findet man, daß das Ansteigen der zwei Kurven vom 10. bis zum 12. Tage nahezu parallel geht. Daraus ergibt sich, daß das Selen auf die Luftfeuchtigkeit verhältnismäßig langsam reagiert. Dieses Nachhinken der Selenfeuchtigkeit hat sich auch an anderen Stellen, insbesondere auch beim Abfallen der Kurven gezeigt. Ferner ist zu erwähnen, daß die Differenzen der Leitfähigkeit bei größerer Luftfeuchtigkeit weit stärker sind als bei geringerer, also mit Abnahme der Luftfeuchtigkeit stark abnehmen.

Tabelle 5.

Tag	Temperatur	Luftfeuchtigkeit	Galvanometerausschlag
1.	$8^3/_4{}^0$ C	75.5 Proz.	210
2.	$8^3/_4$	78	246
3.	$8^3/_4$	82.5	289
4.	8	78	251
5.	$7^1/_4$	77.5	228
6.	$8^1/_2$	76.5	212
7.	8	75	200
8.	$7^1/_4$	72	168
9.	$8^1/_4$	67	140
10.	$8^1/_4$	64	133
11.	$7^3/_4$	72.5	160
12.	$7^3/_4$	72.5	173
13.	$7^1/_4$	70	144

Die Übereinstimmung der beiden Kurven ist außerordentlich auffallend, und wenn man noch die kleinen Temperaturschwankungen in Betracht zieht, so muß wohl jeder Zweifel, daß das anomale Selen hygroskopisch ist, völlig aufhören. Einen praktischen Wert wird trotz der hier gefundenen günstigen Resultate das Selenhygrometer nie erreichen, und zwar nicht bloß wegen des starken Temperatureinflusses, sondern insbesondere deshalb, weil der Strom täglich nur einmal auf einige Sekunden geschlossen werden darf. Die Erholungszeit der Zelle ist zu lang. Bei meinen Versuchen wurde jeden Abend 7 Uhr der Ausschlag genau 15 Sekunden nach Stromschluß festgestellt und dann der Strom unterbrochen. Ein längeres oder öfteres Einschalten würde den Dunkelwert immer weiter herabdrücken, so daß die Resultate nicht mehr zu vergleichen wären.

Daß die atmosphärische Luft die alleinige Ursache der anomalen Vorgänge im Selen ist, bestätigt aufs deutlichste folgender Versuch: Eine Zelle, welche alle Eigenschaften eines anomalen Präparates besaß, wurde eine Stunde lang durch einen trockenen Luftstrom getrocknet und dann in ein Glasgefäß eingeschlossen, das auf 50 mm evakuiert wurde. Die Zelle zeigte sich nun trotz des Stromdurchgangs normal. Hierauf brachte ich die Zelle wieder ins Freie; bei der eben herrschenden großen Luftfeuchtigkeit hatte sie schon nach wenigen Tagen ihre anomalen Eigenschaften wieder erlangt. Es empfiehlt sich also, praktisch brauchbare Zellen in evakuierten Glasröhren herzustellen und dauernd einzuschließen.

Schließlich gelang es mir noch, an Präparaten, welche nur schwache Ermüdung bei Bestrahlung zeigten, durch Einbringen in feuchte Luft alle anomalen Vorgänge in deutlicher Weise hervorzurufen. Ein solches anomales Präparat wurde zugleich mit einem normalen in einem Kasten aufgehängt, in den durch eine kurze Röhre die Dämpfe von $^1/_4$ l Wasser von 28° geleitet wurden. Dabei kühlte sich die Flüssigkeit allmählich auf 15° ab. Nach 1 Stunde wurden die 2 Präparate herausgenommen, $^1/_4$ Stunde im Freien aufbewahrt und dann geprüft. Die Leitfähigkeit des anomalen war nun 17 mal so groß als vor dem Einbringen in die Kammer, während die des normalen nur um $^1/_{10}$ gewachsen war. Als dieser Versuch an zwei anderen Zellen mit Wasser von 32° wiederholt wurde, war die Leitfähigkeit der anomalen auf das 100fache, die der normalen auf das Doppelte angestiegen. An einem anomalen Präparat konnte ich einmal die Beobachtung machen, daß die Leitfähigkeit einige Minuten nach dem Herausnehmen aus der Kammer noch langsam fast auf den doppelten Wert anwuchs, während dieselbe sonst immer sofort mit der Herausnahme zurückging. Vielleicht hatte sich in dem einen Falle an der Oberfläche des Präparates etwas Wasserdampf niedergeschlagen, der erst noch ganz vom Präparat aufgenommen wurde. Bei allen Versuchen dieser Art wurde der Strom nur so lange eingeschaltet, als zur Messung nötig war. In der atmosphärischen Luft ging die Leitfähigkeit der auf die Weise behandelten anomalen Präparate in 2—3 Tagen ungefähr auf den früheren Wert zurück, bei den normalen dauerte dies kaum 1 Stunde. Bei den anomalen Zellen stieg die Leitfähigkeit bloß unter der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit oft auf den dreifachen Wert an, während an normalen Zellen eine Änderung nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, da auch der Temperaturwechsel mitwirkte. Anomale Selenpräparate sind demnach stark hygroskopisch, normale dagegen kaum.

Die mit der feuchten Kammer behandelten hygroskopischen Präparate zeigten, wenn sie bald nachher in den Stromkreis eingeschaltet und belichtet wurden, nur Abnahme der Leitfähigkeit. Nachdem sie 24 Stunden im Freien aufbewahrt waren, ging der Abnahme der Leitfähigkeit bei Bestrahlung bereits eine kurze Zunahme voraus (vergl. Kurve IV, Fig. 2). Am folgenden Tage konnte man meist nur mehr starke Ermüdung beobachten; das Präparat war also ungefähr in den früheren Zustand zurückgekehrt. Wurde nun das Präparat kurze Zeit auf einer Temperatur von 30—40° gehalten, so daß es austrocknen konnte, so fiel die Dunkelleitfähigkeit nur mehr um 10—30 Proz. und nun zeigte das Präparat bei Belichtung die bekannte Trägheit, verhielt sich also normal, um später in der Luft wieder allmählich anomal zu werden. Normale Zellen zeigten weit geringere Veränderungen.

Die Polarisierbarkeit solcher Präparate nahm immer zugleich mit der Leitfähigkeit zu und ab. Wir sehen also auch bei den in der feuchten Kammer behandelten anomalen Zellen, daß Polarisierbarkeit, Leitfähigkeitsänderung und Rückgang der Leitfähigkeit bei Stromdurchgang immer in gleicher Weise sich ändern wie es schon früher allgemein an den anomalen Zellen, die nicht eigens mit feuchter Luft präpariert wurden, beobachtet worden war. Dies ist ein neuer Beweis dafür, daß die anomalen Vorgänge lediglich auf den Einfluß der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen sind.

Mehrere Präparate, die zugleich mit anomalen Zellen hergestellt worden waren, kamen so-

fort nach der Abkühlung in klares Öl. Sie verhielten sich stets normal und zwar nicht bloß im Ölbad selbst, sondern auch nach Herausnahme aus demselben. Die dem Präparat anhaftende Ölschicht verhinderte eben ein Eindringen von Feuchtigkeit.

Ich muß an dieser Stelle auf die Arbeit von Weigel etwas näher eingehen. Nach Weigel beruht die Lichtempfindlichkeit des Selens nicht auf einer Zunahme der Leitfähigkeit des Selens selbst, sondern auf einer Widerstandsverminderung des absorbierten Wassers unter dem Einflusse des Lichtes; die Selenzelle muß nach ihm unbedingt eine bestimmte Wassermenge enthalten, um überhaupt lichtelektrisch empfindlich zu sein. Um diese seine Anschauung zu stützen, bringt Weigel nur einen einzigen direkten Beweis, indem er festzustellen sucht, daß die Lichtempfindlichkeit verschwindet, wenn dem Selen das Wasser entzogen wird. Ein Präparat, das in ein Gefäß mit Phosphorpentoxyd gebracht wurde, besaß anfänglich gute Lichtempfindlichkeit, die allmählich abnahm; schließlich wurde das Präparat anomal, es trat bei Belichtung bisweilen Widerstandszunahme auf. Nun habe ich bei meinen zahlreichen Versuchen, bei denen ich ganz trockene Präparate der Feuchtigkeit bezw. dem Wasserdampf aussetzte, stets ohne Ausnahme eine allmähliche Abnahme der Lichtempfindlichkeit bis zu Null und negativen Werten konstatieren können. Es scheint mir daher bei dem Weigelschen Versuch irgendein Mangel vorzuliegen; denn der Ausfall der Untersuchung deutet darauf hin, daß das Präparat eher Feuchtigkeit aufgenommen als abgegeben hat. Ich habe nun den Versuch verschiedene Male wiederholt und bin in allen Fällen zu dem entgegengesetzten Resultat gelangt: Entzieht man dem Selen Wasser, so steigt die Lichtempfindlichkeit, ein Ergebnis, das vollständig im Einklang mit meinen anderen Beobachtungen steht.

Eine Selenzelle wurde in ein Glasgefäß, das Phosphorpentoxyd enthielt, luftdicht eingeschlossen und mehrere Tage hintereinander geprüft. Besondere Sorgfalt mußte darauf verwendet werden, daß die Temperatur konstant blieb. Sofort nach dem Einbringen betrug die Dunkelleitfähigkeit des Präparates 158, nach 60 Sekunden langer Bestrahlung 204; bei Wiederholung des Versuches nach 1 Stunde erhielt ich die Werte 123 bezw. 173, am folgenden Tage 122 bezw. 172, nach 7 Tagen 118 bezw. 168. Ein anderes Präparat brachte ich in ein Gefäß, das Chlorcalcium enthielt. Die entsprechenden Werte waren gleich nach dem Einbringen 180 bezw. 430, nach 1 Stunde 160 bezw. 411, am folgenden Tage 150 bezw. 395, am nächsten Tag 141 bezw. 370, nach 7 Tagen 142 bezw. 372. Ähnliche Resultate lieferten andere Versuche. Man sieht, die Dunkelleitfähigkeit nimmt allmählich zugleich mit dem Wassergehalt des Präparates ab, während die Lichtempfindlichkeit etwas steigt.

Übrigens gibt Weigel selbst Beobachtungen an, die direkt das Gegenteil von dem beweisen, was er behauptet. Er brachte eine Zelle in destilliertes Wasser und belichtete sie wiederholt. Bei jeder folgenden Belichtung sank die Lichtempfindlichkeit immer mehr. Als die Zelle aus dem Wasser gebracht und getrocknet wurde, hatte sie wieder höhere Lichtempfindlichkeit, die aber beim Eintauchen der Zelle ins Wasser rasch sank, besonders beim Schütteln. Andere Reagenzien hatten noch einen größeren Einfluß und bewirkten Widerstandsvermehrung. Dieser Versuch ist doch ein deutlicher Beweis für den schädlichen Einfluß des Wassers. Auch die Beobachtung Weigels, daß die Lichtempfindlichkeit im Vakuum größer ist als bei Atmosphärendruck, spricht gegen seine eigene Auffassung von dem Wesen der Lichtempfindlichkeit des Selens. Da man den „schädlichen Einfluß der Feuchtigkeit" erkannt hat, schließt man allgemein Selenzellen in evakuierte Röhren ein oder umgibt sie mit einem schützenden Überzug. Die Feuchtigkeit ist übrigens nicht bloß die Ursache des anomalen Verhaltens mancher Selenzellen bezw. der Abnahme der Lichtempfindlichkeit, sondern auch der Polarisationsströme und der unipolaren Leitung.

Weigel schreibt ferner: Bidwell wies nach, daß die photoelektrischen Ströme in Selenzellen bedingt sind durch die Anwesenheit von Wasser, da sie beim Austrocknen verschwinden. Ich konstatiere demgegenüber, daß dies nur zutrifft für solche Zellen, die schon im Dunkeln einen Strom zeigen und bei denen das Licht lediglich eine Vergrößerung der Dunkelleitfähigkeit bewirkt oder den Becquereleffekt erzeugt. In solchen Zellen ist die Richtung des photoelektrischen Stromes unabhängig von der Lichtrichtung, es tritt nur eine Änderung des schon im Dunkeln existierenden Stromes ein. Bei den Präparaten aber, die im Dunkeln keine Spur von einem Strom zeigen und photoelektrisch erregbar sind, ist die Richtung des Stromes bedingt durch die Richtung des Lichtes, Feuchtigkeit aber ist dem photoelektrischen Strom schädlich. Hat eine photoelektromotorisch wirksame Zelle im Laufe der Zeit (wahrscheinlich infolge Aufnahme von Feuchtigkeit) ihre Wirksamkeit verloren, so kann nach Uljanin die photoelektrische Eigenschaft sogar durch nochmaliges

Erwärmen (und somit Austreibung von Feuchtigkeit) wieder hervorgerufen werden.

Gegen die Weigelsche Annahme, daß die Lichtempfindlichkeit des Selens auf einer Widerstandsverminderung des absorbierten Wassers beruhe, spricht vor allem noch eine Tatsache. Es existiert nämlich überhaupt keine Widerstandsverminderung des Wassers bei Bestrahlung (Cunningham, Burke, Regner, Goldmann)[1]). Man könnte sich aber denken, daß der Becquereleffekt in den feuchten Zellen bei Belichtung auftritt. Dieser aber kann ebenfalls nicht die Ursache der Lichtempfindlichkeit des Selens sein, da der Becquereleffekt[2]) je nach der Natur der Elektrode, dem Potential und der Wellenlänge des Lichtes sich in ganz verschiedenem Sinne äußern kann.

Nachdem die Ursache der anomalen Eigenschaften des Selens auf verschiedenen Wegen festgestellt worden ist, bleibt noch die weitere Frage übrig: Wie erklärt sich der Rückgang der Leitfähigkeit während des Stromdurchgangs? Daß hier die Polarisation eine Rolle spielt, ist klar; aber sie reicht nicht aus zur Erklärung dieser Erscheinung. Bringt man z. B. eine anomale Zelle, die in der Atmosphäre bei Stromdurchgang deutliche Abnahme der Stromstärke zeigt, in klares Öl, so ist der Rückgang sowohl im Dunkeln als im Lichte wesentlich geringer. Diese neue Erscheinung ist wieder unabhängig vom Lichteinfluß, denn sie gilt für Licht und Dunkel in gleicher Weise. Die Abnahme der Stromstärke bei Versuchen in Öl rührt, wie das Experiment wiederholt ergab, zum großen Teil von dem Polarisationsstrom her, der den Hauptstrom herabdrückt. Daher kann man an einem in Öl tauchenden Präparat bei Belichtung gewöhnlich nur mehr eine Ermüdung beobachten; ein Abfallen der Stromstärke unter den Dunkelwert könnte nur bei einem sehr feuchten Präparat und recht geringer Lichtwirkung eintreten. Dies gilt in gleicher Weise für eine von Natur aus gut anomal wirksame Zelle wie für ein mit feuchter Luft behandeltes anomales Präparat. Da in der Atmosphäre der Rückgang bedeutend stärker ist, so muß die Ölschicht einen sonst sich vollziehenden Prozeß beeinträchtigen.

Hat man durch längeren Stromdurchgang die Leitfähigkeit eines Präparates erheblich herabgesetzt, so erholt sich dieselbe in der atmosphärischen Luft nur langsam. Nimmt man das ganze Experiment aber im Ölbad vor, so geht die Erholung viel rascher vor sich. Demnach scheint mir beim Stromdurchgang in der Atmosphäre an den Stellen größter Stromdichte eine Feuchtigkeitsabgabe stattzufinden, welche ein Sinken der Stromstärke bewirkt, während im Ölbad, das die rasche Abgabe der Feuchtigkeit verhindert, nur eine geringe Verdrängung derselben eintritt. Bei der Erholung wird dann das Präparat in dem einen Falle die Feuchtigkeit aus der Atmosphäre erst wieder langsam gewinnen müssen, während sie im anderen Falle schon in genügender Menge in der nächsten Nähe vorhanden ist.

Zum Schlusse dieses Abschnittes will ich noch auf eine Untersuchung von Marc eingehen. Dieser hat durch sorgfältiges Trocknen des Selens und Kristallisation in einem trockenen Kohlensäurestrom Präparate erhalten, die bei 130° einen so hohen Widerstand hatten, daß er ihn mit seinem Galvanometer von $1 \cdot 10^{-9}$ Amp. Empfindlichkeit nicht messen konnte. Dagegen erhielt er bei Zusatz von seleniger Säure Präparate von guter Leitfähigkeit. Marc schließt daraus, daß die Selenform Se_A praktisch keine Leitfähigkeit besitzt und daß die je daran beobachtete Leitfähigkeit dieser Form auf Verunreinigungen beruht. Dagegen besitzt die Selenform Se_H, die beim Erhitzen von Se_A auf 180—200° entsteht, eigene Leitfähigkeit. Dieser Schluß scheint mir zu weitgehend. Es ist richtig, daß das bei niedriger Temperatur (ca. 130°) kristallisierte Selen, wenn es recht trocken hergestellt wird, eine außerordentlich kleine Leitfähigkeit besitzt. Bei Kristallisation von 150 bis 170° hat das Selen sicherlich, auch wenn es noch so trocken hergestellt wird, eine meßbare Leitfähigkeit. Höheres Leitvermögen erreicht das Präparat durch Erhitzen auf 195 bis 220°. Nun zeigt das Selen mit der Höhe der Erhitzungstemperatur ein immer mehr verflochtenes Netzwerk und immer größeres spezifisches Gewicht; es scheint mir daher ganz natürlich, daß gleichzeitig damit die Leitfähigkeit wächst und zwar erst langsam, dann allmählich immer rascher.

d) Abhängigkeit des Effektes von der Wellenlänge des Lichtes.

Das Maximum der Empfindlichkeit liegt nicht bei allen Selenzellen an der gleichen Stelle des Spektrums, da die Farbenempfindlichkeit mit der Herstellung des Präparates zusammenhängt. Es wurden daher Versuche mit verschiedenen Präparaten angestellt. Von Interesse war, ob rotes und blaues Licht in verschiedener Weise auf den Rückgang der Leitfähigkeit einwirkt. Wäre der Effekt ein chemischer Vorgang, so würde die Lichtfarbe nicht ohne Einfluß sein. Ich erinnere hier an die lichtelek-

1) Vergl. Ries, Das Licht. Wissen u. Können Bd. 11, Barth, Leipzig 1909, S. 231—237.
2) Vergl. Ries, Das Licht, S. 170—207.

trischen Erscheinungen an Metallen in Elektrolyten, den Becquereleffekt, bei dem die Wellenlänge des Lichtes, wie ich an anderer Stelle[1]) ausführlich geschildert, eine ganz besondere Rolle spielt und rotes bzw. blaues Licht recht verschiedenartige Wirkungen hervorruft. Auf Grund der vorhergehenden Untersuchungen war jedoch ein Einfluß der Lichtfarbe kaum zu erwarten.

Es kommt bei dieser Untersuchung weniger auf Verwendung von homogenem Lichte an, als insbesondere darauf, daß sich die anomalen Eigenschaften der Zellen von Versuch zu Versuch nicht wesentlich ändern. Ich arbeitete daher bloß mit farbigen Gläsern.

Nachdem ich mir rote und blaue Gläser verschafft hatte, die möglichst wenig andersfarbiges Licht durchließen, wurden unter ihnen zwei solche Gläser ausgesucht, daß eine hochempfindliche normale Selenzelle genau die gleiche Leitfähigkeitserhöhung erfuhr, ob das Licht durch die rote oder blaue Platte auf die Zelle fiel. Wäre nun der Rückgang der Leitfähigkeit ein photochemischer Vorgang, so müßte sich ein anomales Präparat hinter dem roten Glas anders verhalten als dem blauen. Die Untersuchung ergab aber keinen Unterschied im Abfallen der Leitfähigkeit im roten und blauen Licht.

Tabelle 6.

Min.	Stromstärke							
	Licht				Dunkel			
	rot		blau		nach roter Bel.		nach blauer Bel.	
	I	II	I	II	I	II	I	II
0	175	210	180	232	147	170	150	170
$\frac{1}{6}$	230	267	230	290	106	130	110	125
$\frac{1}{2}$	208	232	210	253	100	122	103	116
1	183	212	186	231	92	117	94	110
2	158	182	162	188	85	108	89	101
3	147	170	150	170	80	102	83	93

In Tabelle 6 sind die Änderungen bei zwei Präparaten I und II angegeben. Wenn bei II im blauen Licht ein tieferes Sinken beobachtet wurde als im roten, so beruht dies nicht auf der Farbenwirkung, da auch nach der Abdunkelung die Abnahme entsprechend größer ist. Der Unterschied erklärt sich lediglich durch die größere Feuchtigkeit des Präparates bei dem Versuch mit blauem Licht, wie man aus den Dunkelwerten ersehen kann. Ist es doch Regel, daß alle Präparate, deren Dunkelleitfähigkeit infolge Feuchtigkeitszunahme gestiegen ist, auch eine größere Abnahme der Stromstärke bei Stromdurchgang aufweisen. Bei dem Präparat I verhielt sich rotes Licht genau wie blaues; diese Beobachtung wurde auch an anderen Präparaten gemacht. In der Tabelle wurden die Änderungen bei zwei Zellen angegeben, die hinter dem roten und blauen Glas ganz genau die gleiche Lichtempfindlichkeit zeigten, als sie sorgfältig getrocknet und in das Ölbad gebracht worden waren, wo sie sich normal verhielten. Rotes und blaues Licht wirkte also in gleicher Weise auf diese Zellen im normalen und anomalen Zustande. Davon konnte ich mich auch dadurch überzeugen, daß ich während der Belichtung plötzlich für das rote Glas das blaue einschob und umgekehrt, wodurch die Kurve keine Änderung erlitt. Ich komme zu dem Schlusse, daß kein photochemischer Vorgang vorliegt, was vorauszusehen war, da ja ein direkter Einfluß des Lichtes auf den Effekt überhaupt nicht existiert.

e) Schluß.

Die als anomal bezeichneten Zellen zeigen nur unter bestimmten Bedingungen ein außergewöhnliches Verhalten. Sie erweisen sich bei Belichtung ganz normal ohne Stromdurchgang, nach langem Stromdurchgang, nach sorgfältigem Trocknen und nachfolgendem Einbringen in ein Vakuum oder Öl. Durch entsprechende Polarisation, Veränderung der Stromstärke und Variieren der Lichtintensität läßt sich das anomale Verhalten im Lichte mehr oder weniger deutlich zum Ausdruck bringen. Alle Versuche, die Ursache des anomalen Effektes aufzuklären, führten zu demselben Resultat; es handelt sich nicht um einen chemischen Prozeß, sondern lediglich um Einflüsse der Feuchtigkeit und insbesondere der Luftfeuchtigkeit. Daß das anomale Selen hygroskopisch ist, zeigen in überzeugender Weise die Versuche mit dem Selenhygrometer. Übrigens ließen sich mit feuchter Luft alle von den Forschern bis jetzt beobachteten Erscheinungen hervorrufen. Der Rückgang der Leitfähigkeit beruht auf einer Veränderung des Feuchtigkeitsgehaltes an den Stellen größter Stromdichte und auf Polarisation. Der anomale Vorgang lagert sich bei Belichtung über die Leitfähigkeitsvergrößerung des Selens und verdeckt dieselbe ganz oder teilweise. Im ersten Falle kommt die wahre Lichtempfindlichkeit erst bei der Abdunkelung durch die plötzliche Abnahme der Leitfähigkeit zur Geltung, im zweiten Falle erkennt man sie auch an der momentanen Leitfähigkeitserhöhung mit dem Auffallen der Lichtstrahlen. Der anomale Effekt ist keine lichtelektrische Erscheinung und scheidet bei der Frage nach

1) Ries, Das Licht etc., Wissen und Können, Bd. II, 180—192, Barth Leipzig 1909.

der Ursache der Lichtempfindlichkeit des Selens vollständig aus.

Ein Vergleich meiner Versuchsergebnisse mit den allerdings nur spärlich vorliegenden Resultaten der wenigen Forscher, die überhaupt eine Leitfähigkeitszunahme des Selens im Lichte beobachteten, läßt eine auffallende Übereinstimmung ersehen. Alle Präparate, die diese Erscheinung zeigten, wurden durch lange Erhitzung auf möglichst hoher Temperatur oder durch Kristallisation geschmolzenen Selens und äußerst langsame Kühlung erhalten. Die Beobachtungen von Kalischer[1]) an einigen Zellen mit verschiedener Lichtstärke decken sich völlig mit den meinigen. Die allmähliche Zunahme der Dunkelleitfähigkeit nach der Herstellung und gleichzeitige Abnahme der Lichtempfindlichkeit bis zu Null und negativen Werten ist von Pochettino und Trabacchi[2]) regelmäßig beobachtet worden; sie bezeichnen das Verhalten als charakteristisch für diese Art von Zellen. Berndt[3]) beobachtete bei längerer Bestrahlung zuerst höhere Leitfähigkeit und schließlich Abnahme derselben wahrscheinlich infolge von Abgabe von Feuchtigkeit, wie er selbst beisetzt. Sperling[4]) hat bei seinen Versuchen Zellen von Giltay verwendet, die sämtlich mehr oder minder große Ermüdung zeigten und schon kurz nach der Abdunkelung ihren Dunkelwert erreichten. Besonders interessant sind seine Versuche mit den Zellen Nr. 57 und 83 (Tabelle 38—43). Die Belichtung dauerte durchschnittlich eine Stunde. War die Lichtintensität gering, so sank die Leitfähigkeit kaum 1 Minute nach der Abdunkelung unter den Dunkelwert und erreichte 1 Stunde nach der Abdunkelung einen um ca. 25 Proz. niedrigeren Dunkelwert als vor der Belichtung. Nach Versuchen mit großer Intensität trat dieses Herabsinken unter den Dunkelwert weniger ein, da eben hier die viel größere Trägheit noch zu stark in entgegengesetztem Sinne wirksam war. Sperling führte dieses Verhalten, das genau mit dem meiner Präparate übereinstimmt, auf Polarisation zurück, die er tatsächlich auch beobachten konnte. Bemerken möchte ich, daß ich die verwendeten Giltayschen Zellen wegen ihres zweifellos anomalen Verhaltens durchaus nicht für minderwertig halte. Es werden sich dieselben im Gegenteil, da sie ihren Dunkelwert nach der Belichtung möglichst rasch wieder anzunehmen suchen, praktisch recht gut bewähren, zumal sie sehr hohe Lichtempfindlichkeit besitzen. Aus den angeführten Gründen verwendet auch Korn für die Fernphotographie Giltaysche Zellen.

Aus der vollständigen Übereinstimmung meiner Versuchsergebnisse mit den von einigen Forschern gefundenen Resultaten, soweit solche eben vorliegen, geht zweifellos hervor, daß die von mir konstruierten Zellen genau von derselben Art sind und daß infolgedessen bei all diesen anomalen Zellen die Ursache ihres ungewöhnlichen Verhaltens die gleiche gewesen sein muß. Nun hat Brown[1]) vor einigen Monaten eine kurze Abhandlung über eine „neue lichtelektrische Eigenschaft am Selen" veröffentlicht. Er hat eine schwache Leitfähigkeitsabnahme bei Belichtung an mehreren Präparaten beobachtet und scheint geneigt zu sein, die Ursache dieser Erscheinung im Selen selbst zu suchen. Die Zellen hatten einen so geringen Widerstand (1,3—187 Ohm bei 3 mm gegenseitigem Abstand der Drähte), daß ein Auftreten der positiven Lichtempfindlichkeit, d. h. eine Abnahme der Leitfähigkeit bei Bestrahlung überhaupt ausgeschlossen sein mußte. Selen von so geringem Widerstand reagiert nicht mehr auf Licht. Auf diese Tatsache, die ich früher schon einmal angeführt habe, hat erst kürzlich wieder Giltay[2]) hingewiesen. Nun beträgt die von Brown beobachtete Widerstandszunahme im Lichte in einem Falle bei einem Dunkelwert von 117 Ohm nur 1,5, bei 191 Ohm nur 2 Ohm, bei 262,5 nur 1,1 Ohm, in den meisten Fällen aber war die Wirkung noch viel geringer. Diese kaum nennenswerte Änderung beruht meines Erachtens auf Verunreinigung bzw. Feuchtigkeit. Ein Vergleich der von Brown angegebenen Beobachtungen mit meinen Resultaten führt zu einer merkwürdigen Übereinstimmung in den Eigenschaften seiner Zellen mit den charakteristischen der beschriebenen anomalen Präparate.

Über die Herstellung der Zellen ist leider in der genannten Mitteilung nichts angegeben. Aus der direkt vorausgehenden Abhandlung von Brown über Selenzellen ersieht man, daß Brown zu seinen Zellen nasses Selen benutzte und äußerst langsame Kühlung anwendete. Das Verhalten seiner Zellen stimmt in folgenden Punkten mit dem meiner anomalen Präparate in auffallender Weise überein: 1. Die Zellen besitzen sehr hohe Leitfähigkeit. 2. Die Präparate haben einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. 3. Fortgesetztes Messen des Widerstandes bei wiederholten Belichtungen und raschen Temperaturschwankungen hatten eine beständige Abnahme der Dunkelleitfähigkeit zur

1) Wied. Ann. **32**, 108, 1887.
2) Rend. R. Accad. dei Linc. **15**. 27, 1906 und Nuov. Cim. **12**, 335, 1906 und **13**, 286, 1907.
3) diese Zeitschr. **5**, 121, 1904.
4) Dissertation, Göttingen 1907.

1) Diese Zeitschr. **11**, 482, 1910.
2) Diese Zeitschr. **11**, 419, 1910.

Folge. 4. Bei kurzdauernden Belichtungen von 15 Sek. konnte sich die Leitfähigkeit nach der Abdunklung wieder erholen, nach mehreren hintereinander stattfindenden Bestrahlungen trat allmählich ein Rückgang der Dunkelleitfähigkeit und schließlich keine Erholung mehr ein. 5. Die Zelle I zeigte später, als ihre Dunkelleitfähigkeit abgenommen hatte, bei Bestrahlung einen geringeren Effekt als bei dem ursprünglichen höheren Dunkelwert. 6. Eine Zelle hatte — wie mir Herr Brown mitzuteilen die Freundlichkeit hatte — bald wieder die auffallende Eigenschaft verloren. Demnach ist der Effekt mit der Zeit veränderlich, wahrscheinlich je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Ich komme daher zu dem Schlusse: Wir haben es bei den Brownschen Zellen nicht mit einer neuen lichtelektrischen Eigenschaft des Selens zu tun. Seine Zellen besitzen infolge ihres sehr geringen Widerstandes keine Lichtempfindlichkeit mehr. Der beobachtete Effekt hat seine Ursache in Feuchtigkeit.

III. Ursachen der Trägheit des Selens.

Marc hat experimentell nachgewiesen, daß die Trägheit des Selens zum Teil auf einer Tiefenwirkung des Lichtes beruht. Mit dem Auffallen der Lichtstrahlen erhält nur die äußere Oberfläche eine erhöhte Leitfähigkeit, allmählich aber dringt ein Teil des Lichtes bis zu einer Tiefe von $5 \cdot 10^{-5}$ mm in das Selen ein und erhöht auch die Leitfähigkeit der tiefer liegenden Schichten. Dadurch allein würde meines Erachtens noch keine wesentliche Leitfähigkeitszunahme im Verlaufe der Belichtung auftreten. Eine besondere Rolle spielt hier die Tatsache, daß der spez. Widerstand metallischer Schichten bis zu einer Schichtdicke von der Größenordnung 10^{-5} mm konstant bleibt, mit abnehmender Schichtdicke dagegen sehr rasch wächst. Fällt nun das Licht auf eine Selenzelle, so muß die Dicke der Oberflächenschicht, die bei Bestrahlung eine erhöhte Leitfähigkeit erhält, mit dem Eindringen des Lichtes erst rasch, dann langsam zunehmen und sich so der kritischen Schichtdicke immer mehr nähern, was eine allmähliche Widerstandsabnahme der stromführenden Schicht zur Folge hat. Die Tiefenwirkung äußert sich also in zweifacher Weise, es erfolgt eine Leitfähigkeitszunahme teils infolge einer direkten Beeinflussung der tieferen Schicht, teils infolge Anwachsens der stromführenden Oberflächenschicht bis zur kritischen Schichtdicke. Sobald das Licht bis zur kritischen Schichtdicke eingedrungen ist, fällt die Leitfähigkeitszunahme der zweiten Art weg und nun wird die Empfindlichkeit verhältnismäßig wenig wachsen. Die Richtigkeit meiner Anschauung wird durch die Tatsache gestützt, daß die Annäherung an ein Maximum durch Anwendung großer Lichtintensität viel rascher erreicht wird als bei schwacher Belichtung.

Weitere Ursachen der Trägheit sind der Spannungseffekt und die Dunkelträgheit des Selens gegen Stromdurchgang, Erscheinungen, die bis jetzt kaum beachtet worden sind. Der spez. Widerstand des Selens ist, wie schon Adams[1]) beobachtet hat, eine Funktion der E.M.K.; der elektrische Dunkelwiderstand einer Selenzelle fällt kleiner aus, wenn er bei hoher E.M.K. gemessen wird als bei niedriger. Diese Einwirkung der E.M.K. auf den Dunkelwiderstand des Selens heißt Luterbacher[2]) Spannungseffekt. Nach Luterbacher steigt die Leitfähigkeitskurve mit Zunahme der E.M.K. erst rasch, dann langsam an, für höhere E.M.K. ist der Spannungseffekt also geringer. Eine Selenzelle nimmt ferner den einer bestimmten E.M.K. entsprechenden Dunkelwiderstand nicht plötzlich, sondern allmählich an und zwar besonders langsam bei hohen elektromotorischen Kräften. Diese Erscheinung will ich Dunkelträgheit nennen zum Unterschied von der Trägheit bei und nach der Bestrahlung. Der Widerstand bleibt nach der Messung nicht dauernd verändert; es gibt eine gewisse Erholungszeit, nach der die Zelle ihren ursprünglichen Widerstand wieder annimmt. Der Vorgang hat also Ähnlichkeit mit der Trägheit bei und nach der Bestrahlung.

Da nun die Erscheinungen, die wir Spannungseffekt, Dunkelträgheit und Erholung genannt haben, auch bei bzw. nach der Bestrahlung auftreten und eine Funktion der E.M.K. sind, so muß die Lichtempfindlichkeit und zeitliche Empfindlichkeitsänderung von der E.M.K. mehr oder minder abhängig sein. Um diese Abhängigkeit zu studieren, habe ich folgende Versuche angestellt.

Zu Untersuchungen dieser Art können natürlich nur ganz normale Zellen Verwendung finden. Ich habe meine Präparate aber noch außerdem in Glasgefäße, die Chlorcalcium enthielten, luftdicht eingeschlossen, um atmosphärische Einflüsse auszuschalten. Es wurden zehn normale Zellen geprüft und zwar bei elektromotorischen Kräften von 0,2—6 Volt. Dieser Spannungsbereich schien mir für meine Zwecke ausreichend, da die Leitfähigkeit des Selens bzw. die Stromstärke bei Bestrahlung im allgemeinen Werte annimmt, die das Dreißigfache des Dunkelwertes nicht übersteigen. Bei zwei Zellen waren die Unterschiede in der Leitfähigkeit bei 0,2 und 6 Volt sehr gering, 7 Präparate zeigten bei 6 Volt

1) Proc. Roy. Soc. **33**, 535, 1875.
2) Ann. d. Phys. **33**, 1392, 1910.

eine um zirka 5 % vergrößerte Leitfähigkeit, nur eine Zelle war außerordentlich wirksam. Dieselbe besaß bei 0,4 bzw. 4 Volt im Dunkeln die Leitfähigkeiten 30 bzw. 45. Im ersteren Falle wuchs die Dunkelleitfähigkeit in der ersten Minute noch rasch, später nur mehr langsam an, so daß sie nach 5 Minuten ungefähr 40 betrug. Bei 4 Volt konnte in der gleichen Zeit nur ein schwaches, mehr gleichmäßiges Anwachsen beobachtet werden. Vergleicht man alle Resultate von Luterbacher, so ergibt sich ebenfalls, daß die Zunahme der Dunkelleitfähigkeit in der ersten Minute für niedrige E.M.K. viel bedeutender ist als bei hoher E.M.K.

Tabelle 7.

Minuten	Licht		Dunkel	
	bei 4 Volt	bei 0,4 Volt	bei 4 Volt	bei 0,4 Volt
0	45	30	184	151
1	166	122	81	70
2	175	136	71	61
3	184	151	63,5	54,5

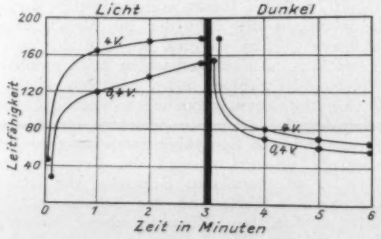


Fig. 8.

Als die Zelle ausgeruht hatte, wurde sie bei 0,4 Volt belichtet und nach der Erholung bei 4 Volt. Die Leitfähigkeitsänderungen sind in Tabelle 7 angegeben und in Fig. 8 graphisch dargestellt. Der photoelektrische Effekt in der ersten Minute war bei niedrigerer E.M.K. etwas größer als bei höherer Spannung. Dieser Unterschied erklärt sich vor allem durch den Spannungseffekt. Unter dem Einflusse des Lichtes sinkt der Widerstand des Selens, die Stromstärke wächst und diese größere Stromstärke bewirkt einen Rückgang des Dunkelwiderstandes (Spannungseffekt); dieser aber ist bei niedrigerer E.M.K. größer als bei höherer. Noch viel auffallender ist der Unterschied in der Trägheit bei Bestrahlung von der ersten bis zur dritten Minute; bei niedrigerer E.M.K. war die Trägheit wesentlich größer, eine Erscheinung, die ihre Ursache in der Dunkelträgheit, z. T. auch im Spannungseffekt hat. Die Zelle nimmt eben bei Bestrahlung die der höheren Stromstärke entsprechende Leitfähigkeit nur allmählich an und da diese allmähliche Zunahme in den ersten Minuten bei niedriger E.M.K. größer ist als bei hoher, mußte die zeitliche Änderung im Lichte bei 0,4 Volt größer ausfallen. Auch die immer mehr wachsende Stromstärke kann noch eine geringe Steigerung des Leitvermögens bewirken. Der Unterschied der Leitfähigkeitskurven wird natürlich bei Zellen, die den Spannungseffekt und die Dunkelträgheit nur schwach zeigen, weniger stark hervortreten.

Dieselbe Zelle besaß einige Tage zuvor bei 0,4 Volt die Leitfähigkeit 33, bei 4 Volt die Leitfähigkeit 50. Die Zelle wurde belichtet und bald 0,4, bald 4 Volt angelegt. Zu Beginn der Belichtung betrug das Leitvermögen bei 0,4 Volt 131, bei 4 Volt 203. Die Leitfähigkeiten für 0.4 und 4 Volt näherten sich im Verlaufe der Belichtung immer mehr und nach 15 Minuten langer Bestrahlung konnte bei 0,4 Volt eine Leitfähigkeit von 280, bei 4 Volt eine solche von 310 konstatiert werden. Während der Abdunkelung verschob sich das Verhältnis wieder mehr, nach einigen Minuten betrug die Leitfähigkeit bei 0,4 Volt 46, bei 4 Volt 62. Auch aus diesem Versuch geht hervor, daß die Trägheit bei niederer E.M.K. stärker hervortritt als bei hoher.

Für Selenzellen, welche den Spannungseffekt und die Dunkelträgheit zeigen, gilt die Gesetzmäßigkeit: Je kleiner die E.M.K., desto geringer die spezifische Leitfähigkeit und desto größer die Trägheit bei Bestrahlung. Auffallend ist, daß auch die harten Zellen geringe spezifische Leitfähigkeit und große Trägheit bei Bestrahlung besitzen im Gegensatz zu den weichen Zellen. Diese Beziehung scheint mir darauf hinzuweisen, daß der Spannungseffekt und die Dunkelträgheit mit der Konstruktion der Zellen zusammenhängen.

Daß diese Erscheinungen nicht auf Joulesche Wärme zurückzuführen sind, hat Luterbacher schon nachgewiesen. Für die Richtigkeit seiner Behauptung spricht die von mir gemachte Beobachtung, daß zwei Zellen mit positivem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, bei denen jede Erwärmung eine Abnahme der Leitfähigkeit bewirkte, ebenfalls den Spannungseffekt, wenn auch nur in geringem Grade, zeigten. Die Ursache der Erscheinungen ist vorläufig noch zweifelhaft. Der an einer Zelle von Luterbacher beobachtete anomale Verlauf der Leitfähigkeitskurve für höhere E.M.K. ist sicherlich auf eine geringe Feuchtigkeit jener Zelle zurückzuführen. Ich erinnere hier an den früher beschriebenen anomalen Spannungseffekt.

Leider war ich nicht imstande, die auf den Spannungseffekt und die Dunkelträgheit sich beziehenden Ergebnisse durch Wiederholung der Versuche auf ihre allgemeine Gültigkeit zu prüfen und die Erscheinungen eingehender zu studieren, da ich nur eine einzige gute Zelle dieser Art besaß und diese mir bald zugrunde ging. Auf das ganz merkwürdige Verhalten einer Zelle, die ich seit längerer Zeit besitze, will ich noch hinweisen. Die Zelle zeigt gleich nach dem Einschalten des Stromes nur eine geringe Dunkelleitfähigkeit, die anfangs langsam zunimmt. Bald aber vergrößert sich die Leitfähigkeit plötzlich auf das 5—10fache und nun folgen beständige mächtige Schwankungen des Widerstandes. Nach ca. 10 Minuten hat das Präparat eine ungefähr 100mal so große Leitfähigkeit wie anfangs, die beständige Änderungen (Zunahme und Abnahme) erleidet. Nach Ausschalten des Stromes kehrt die Leitfähigkeit nach längerer Zeit angenähert auf den ursprünglichen Wert zurück.

Nach den oben angeführten Versuchsergebnissen unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß die Trägheit bei Bestrahlung zum Teil der Dunkelträgheit und dem Spannungseffekt zuzuschreiben ist, indem eben die der immer mehr wachsenden Stromstärke entsprechende Leitfähigkeit nur allmählich erreicht wird. Bei vielen Zellen wird der Anteil dieser Erscheinungen an der Trägheit bei Bestrahlung freilich nur gering sein; je größer er ist, desto mehr muß auch die Trägheit nach der Bestrahlung durch die Erholung beeinflußt werden.

IV. Theorie.

Nachdem durch die vorhergehenden Untersuchungen festgestellt ist, daß die Ermüdung und Leitfähigkeitsabnahme bei Belichtung keine Eigenschaften des Selens selbst sind, kommen für die Beurteilung der Vorgänge im belichteten Selen nur mehr die momentane Leitfähigkeitszunahme und die Trägheit in Betracht. Nach den neuesten Anschauungen über das Leitvermögen der Metalle findet bei dem Stromdurchgang eine Bewegung von Elektronen durch den Leiter statt. Wie wir uns nun die Leitfähigkeitsänderungen im belichteten Selen vorzustellen haben, dafür geben uns die Arbeiten von Scholl[1]), Wilson[2]) und Pfund[3]) wesentliche Anhaltspunkte.

Nach Wilson zeigt trockenes Jodsilber eine außerordentlich hohe lichtelektrische Entladung bei ultravioletter Bestrahlung, während violette Strahlen nicht entladend wirken. Dagegen wird die Leitfähigkeit des Jodsilbers fast nur von den violetten Strahlen beeinflußt, während ultraviolette Strahlen bloß eine geringe Wirkung haben. Demnach vermehren die Strahlen von größter Entladungswirkung die Leitfähigkeit am wenigsten, während die Strahlen, welche die Leitfähigkeit am stärksten vermehren, gar keine Entladungswirkung erkennen lassen. Wir müssen daher annehmen, daß die von den sichtbaren Strahlen ausgelösten Elektronen eine viel geringere Geschwindigkeit besitzen als die bei ultravioletter Belichtung vom Körper ausgestrahlten Elektronen. Die Geschwindigkeit der langsamen Elektronen, die im sichtbaren Licht vom Atom abgetrennt werden, reicht nicht hin, ihnen das Austreten aus dem Körper zu ermöglichen, so daß die Zahl der freien Elektronen im Körper und somit die Leitfähigkeit zunehmen muß. Daß die Metalle keine deutliche Leitfähigkeitsvergrößerung bei Bestrahlung erkennen lassen, beruht in der Hauptsache darauf, daß bei ihrem außerordentlich hohen Leitvermögen die Zahl der im Metall freien Elektronen schon so groß ist, daß die durch Bestrahlung noch freigemachten keine meßbare Widerstandsabnahme mehr bewirken können. Im Gegensatz hierzu zeigen unzusammenhängende, gekörnte oder granuläre Schichten mit hohem Widerstand eine Leitfähigkeitserhöhung bei Belichtung. Interessant sind die Versuche von Wilson an granulären Schichten von Silber. Den großen Widerstand der Schicht schreibt Wilson dem losen Zusammenhang zwischen den einzelnen Silberteilchen zu. Der Widerstand war in der Luft nicht konstant, er nahm täglich ab und zu und zwar vermutlich infolge von Änderungen im Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Bei Belichtung verringerte sich der Widerstand des granulären Silbers. In den angeführten Punkten stimmt das Verhalten solcher Präparate mit dem des Selens gut überein. Nun hat Wilson an gekörnten Schichten von Silber unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen eine wesentliche Leitfähigkeitserhöhung beobachtet. Daher glaubt Wilson, daß bei ihnen die leitfähigkeitserhöhende Wirkung parallel der entladenden Wirkung geht, zumal auch die bei ultravioletter Bestrahlung eintretende Zunahme der Stromstärke von der Spannung in weiten Grenzen unabhängig war. Wilson faßt also die Leitfähigkeitserhöhung im granulären Silber als eine Entladung von Teilchen zu Teilchen auf. Die beiden Erklärungen, die Wilson für die Ursachen der Leitfähigkeitsänderungen des belichteten Jodsilbers bzw. granulären Sil-

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 1, 1906.
2) Dissertation, Leipzig 1907; und Ann. d. Phys. **23**, 107, 1907.
3) Diese Zeitschr. **10**, 340, 1909.

bers gibt, scheinen auf das Selen direkt übertragbar zu sein. Inwiefern dies zutrifft, wollen wir im folgenden untersuchen.

Die Angaben der Forscher über die Abhängigkeit der Widerstandsänderung des Selens von der Wellenlänge des Lichtes weichen weit voneinander ab; alle stimmen jedoch darin überein, daß die Wirkung den sichtbaren Strahlen des Spektrums zukommt, während sie im ultravioletten Teil nur schwach ist. Die meiste Beachtung verdienen hier die Arbeiten von Pfund und Sperling, deren Messungen sich auf Licht verschiedener Wellenlänge, aber gleicher Energie beziehen. Pfund fand ein ausgesprochenes Empfindlichkeitsmaximum für rotes Licht von der Wellenlänge 700 $\mu\mu$; die Empfindlichkeit wächst von 1000 $\mu\mu$ langsam und von 800 $\mu\mu$ sehr rasch gegen 700 $\mu\mu$, um gegen 600 $\mu\mu$ schnell abzufallen; mit noch kleinerer Wellenlänge bleibt sie nahezu gleich. Die Reflexion wies von 1000—400 $\mu\mu$ keine größeren Unterschiede auf. Die Absorption, gemessen an sehr dünnen Schichten, dagegen stieg von den roten bis zu den violetten Strahlen beständig an. Wenn nun das vom Selen absorbierte Licht im Atom Resonanz erregen und diese Resonanz zur Auslösung von Elektronen führen soll, so müßte man erwarten, daß die Leitfähigkeit bei abnehmender Wellenlänge zugleich mit der Absorption anwächst. Pfund erklärt nun das Auftreten des Empfindlichkeitsmaximums für die dünnen Schichten, die für die Leitfähigkeitsänderungen im Lichte und die Absorption in Betracht kommen, durch die Tatsache, daß der spezifische Widerstand metallischer Schichten bis zu einer Schichtdicke von der Größenordnung 10^{-5} *mm* konstant bleibt, mit abnehmender Schichtdicke aber sehr rasch wächst. Da bei einer Wellenlänge von 700 $\mu\mu$ die Eindringungstiefe des Lichtes und somit die Dicke der stromführenden Schicht gerade gleich der „kritischen" Schichtdicke und bei kleinerer Wellenlänge kleiner als diese ist, so muß in diesem Gebiete eine gewaltige Leitfähigkeitsabnahme auftreten, welche die von der Absorption herrührenden Wirkungen aufhebt. Wenn nun die Wellenlänge, bei der das Empfindlichkeitsmaximum auftritt, von der Eindringungstiefe abhängt, so muß mit Zunahme der Lichtintensität und somit der Eindringungstiefe die Lage des Maximums nach der Seite der kürzeren Wellen hin verschoben werden. Dies bestätigte tatsächlich der Versuch, ein deutlicher Beweis für die Richtigkeit der Pfundschen Folgerungen. Pfund nimmt daher an, daß das Maximum der lichtelektrischen Leitfähigkeitserhöhung nicht im Rot sondern im Violett liegen wird, wo die Absorption groß ist. Aus den viel älteren Versuchen von Cornu[1]) ergibt sich, daß die Absorption mit abnehmender Wellenlänge bis ins ultraviolette Gebiet, das Pfund nicht mehr untersuchte, beständig steigt. Das Selen würde sich dann in diesem Punkte wie das trockene Jodsilber verhalten, bei dem das Maximum der Absorption ebenfalls im Ultraviolett liegt, während die Leitfähigkeitserhöhung von den violetten Strahlen verursacht wird. Daher können wir auch die von Wilson aufgestellte Erklärung der Ursache der Lichtempfindlichkeit von Jodsilber offenbar auf das Selen übertragen; ich werde später darauf zurückkommen. Für diese Annahme spricht auch das Versuchsergebnis von Sperling; er hat experimentell gefunden, daß bei Licht gleichen Energieinhaltes die blauen Strahlen die intensivste Wirkung ausübten. So dürfen wir wohl mit Sicherheit annehmen, daß die hauptsächlichste Wirkung auf den Selenwiderstand dem sichtbaren Lichte und zwar den brechbareren Strahlen zuzuschreiben ist. Wir können daher die Leitfähigkeitsvergrößerung bei Bestrahlung nicht als eine Entladung von Teilchen zu Teilchen auffassen. Denn die lichtelektrische Entladung kommt fast ausschließlich den ultravioletten Strahlen zu. Elster und Geitel[2]) und Braun[3]) haben zwar für einige Metalle der Alkaligruppe ein Maximum der Empfindlichkeit im sichtbaren Spektralgebiet gefunden. Nach den neuesten Versuchen von Pohl und Pringsheim[4]) existieren bei den Alkalimetallen „kritische" Wellenlängengebiete, in denen der lichtelektrische Strom durch eine senkrecht zur Metalloberfläche schwingende Komponente des elektrischen Vektors eine jäh ansteigende Vergrößerung erfährt; sie unterscheiden zwei verschiedene Arten des lichtelektrischen Effektes, einen normalen und einen selektiven. Letzterer kommt aber für das Selen sicherlich nicht in Betracht. Sollte eine lichtelektrische Entladung stattfinden, so müßte auch wohl eine Änderung im Effekt auftreten, wenn man das Licht zuerst in einem Winkel von 45^0 gegen die Stromrichtung im Selen auffallen läßt und dann plötzlich den Strom umkehrt. Alle Versuche dieser Art führten zu einem negativen Resultat, es zeigte sich keine Spur einer Änderung der Empfindlichkeit.

Daß das Selen die lichtelektrische Entladung im ultravioletten Lichte in hohem Grade zeigt, ist von Schmidt[5]) festgestellt worden. Stellen wir einer Selenplatte ein Drahtnetz gegenüber, so wird bei Bestrahlung ein Elektronen-

1) Compt. rend. **108**, 917 u. 1211, 1889.
2) Wied. Ann. **52**, 493, 1894.
3) Dissertation Bonn 1905.
4) Verhandl. d. D. Phys. Ges. 1910, S. 215, 349, 682, 697.
5) Wied. Ann. **62**, 407, 1897.

strom vom Selen zum Drahtnetz übergehen. Dies erinnert uns unwillkürlich an die Vorgänge in den photoelektromotorisch wirksamen Selenelementen, wie sie insbesondere von Uljanin[1]) und mir[2]) konstruiert worden sind. Solche Zellen erhält man durch Einschmelzen einer dünnen kristallinischen Selenschicht zwischen 2 durchsichtigen Metallspiegeln; brauchbare Präparate dieser Art gelingen indes selten. Die Zelle zeigt im Dunkeln nicht die geringste E.M.K.; bei Belichtung entsteht ein Strom, der stundenlang konstant bleibt und mit der Abdunkelung sofort ohne Rückstand auf Null zurückgeht. Es handelt sich also hier nicht um eine bloße Änderung eines schon im Dunkeln existierenden Stroms. Der Photostrom fließt, wie ich früher nachgewiesen, stets in der Richtung der Lichtstrahlen, die belichtete Elektrode wird elektropositiv, d. h. es fließt ein Elektronenstrom von der Selenschicht zur bestrahlten Elektrode, wie wir es bei der lichtelektrischen Entladung oben gesehen. Um mich nun zu überzeugen, ob wir es hier mit dem bekannten Hallwachseffekt zu tun haben, sandte ich einen Strom durch eine photoelektromotorisch wirksame Zelle und suchte blaue und rote Gläser aus, die beim Einbringen in den Gang der Strahlen genau die gleiche Abnahme des Selenwiderstandes bewirkten. Sollte es sich nun bei dem photoelektrischen Strom um eine lichtelektrische Entladung handeln, die noch ins spektrale Gebiet herüberreicht, so müßte der Photostrom doch wohl bei Einschalten des roten Glases statt des blauen eine Änderung erleiden. Ich konnte jedoch nicht die geringste Veränderung feststellen. Demnach wird der im Lichte entstehende Strom bei jenen Zellen und die Leitfähigkeitsänderung von den gleichen Strahlen hervorgerufen und zwar von dem sichtbaren Teil des Spektrums. Wir haben es also nicht mit dem Hallwachseffekt zu tun. Übrigens hat auch Uljanin bei ultravioletter Bestrahlung nur eine schwache Wirkung beobachtet.

Wir können uns nun die Vorgänge im belichteten Selen folgendermaßen vorstellen. Die Wirkung des Lichtes auf die Leitfähigkeit des Selens ist ein Resonanzphänomen. Durch Licht bestimmter Periode werden diejenigen Elektronen, deren Eigenperiode mit der Periode des erregenden Lichtes übereinstimmt, zum Mitschwingen angeregt und in fortschreitende Bewegung versetzt. Die Resonanzbewegungen bei der Absorption des Lichtes spielen nur eine auslösende Rolle für Bewegungen, die schon innerhalb der Körperatome vorhanden sind. Die von den leitfähigkeitserhöhenden sichtbaren Strahlen ausgelösten Elektronen besitzen keine solche Anfangsgeschwindigkeit, daß sie den Körper verlassen können, sie erhöhen lediglich die Anzahl der für den Stromtransport verfügbaren Elektronen und somit die Leitfähigkeit. Daß auf das Selen ein größerer Bereich des Spektrums sich wirksam zeigt, hat seine Ursache darin, daß jede Zelle aus verschiedenartigem Selen besteht. Mit dem Eindringen des Lichtes in das Selen werden auch aus tieferen Schichten Elektronen losgelöst, gleichzeitig wächst mit der Dicke der stromführenden Oberflächenschicht die Bewegungsfreiheit der Elektronen.

Da die Wirkung des Lichtes nach innen rasch abnimmt, so muß die Bewegung der Elektrizitätsträger nach der Oberfläche zu immer lebhafter werden. So kann es leicht vorkommen, daß Elektronen einer tieferen vom Licht noch beeinflußten Schicht unter die gleichschwingenden Elektronen der äußersten Schicht gelangen. Diese Annahme gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit, wenn wir die Vorgänge beim Hallwachseffekt in Erwägung ziehen. Dort werden die Elektronen aus dem Metall herausgeschleudert (äußerer photoelektrischer Effekt); ja nach Kleeman[1]) besitzen die von ultraviolettem Licht ausgelösten Elektronen ein Bewegungsmoment in Richtung der auffallenden Strahlen. In unserem Falle, wo wir es mit viel langsameren Elektronen zu tun haben, die den Körper nicht verlassen können (innerer photoelektrischer Effekt), wird dann wenigstens eine Bewegung der Elektronen im Metall gegen die Oberfläche zu eintreten. So wird die äußere Schicht allmählich gesättigt werden mit Elektronen (Trägheit bei Bestrahlung). Mit dem Abdunkeln wird sich momentan ungefähr die gleiche Zahl von Elektronen, die beim Auffallen des Lichtes in der äußersten Schicht ausgelöst wurde, mit den positiven Atomen infolge ihrer gegenseitigen Anziehung vereinigen, die überschüssigen allmählich in die äußerste Schicht eingedrungenen Elektronen aber werden geraume Zeit gebrauchen, bis sie mit Atomen von tiefer liegenden Schichten sich verbinden können, da die zwischen ihnen wirkenden Kräfte infolge der größeren Entfernung zu einer sofortigen Vereinigung nicht hinreichen können. Das Selen wird also nach dem Abdunkeln infolge der größeren Zahl noch freier Elektronen in der äußersten Schicht einen höheren Dunkelwert der Leitfähigkeit (Trägheit nach Bestrahlung) zeigen. Allmählich aber werden sich freie Elektronen auf ihren Bahnen durch den nicht mehr vom Lichte beeinflußten

1) Wied. Ann. **34**, 241, 1888.
2) Diese Zeitschr. **9**, 569, 1908.

1) Proc. Roy. Soc. **84**, 92, 1910.

Körper wieder an tiefer liegende Atome angliedern können, wodurch der frühere Dunkelwert langsam wieder erreicht wird. Je länger und intensiver die Belichtung war, desto größer muß die Zahl der überschüssigen Elektronen in der äußersten Schicht sein; letztere werden dann bei plötzlicher Abdunkelung auch eine entsprechend längere Zeit zur Angliederung an Atome nötig haben als wenn ihre Zahl geringer ist. Mit der Größe der Trägheit bei Belichtung muß also im gleichen Maße die Trägheit nach Belichtung zunehmen, was den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Es wird allgemein angenommen, daß der Transport der Wärme im Metall fast ganz durch die frei beweglichen Elektronen besorgt wird. Wenn nun das sichtbare Licht auf die Elektronen im Selen einzuwirken vermag, so muß auch die Wärmeleitfähigkeit des Selens bei Bestrahlung sich ändern. Tatsächlich haben Bellati und Lussana[1]), sowie Pochettino und Trabacchi[2]) gefunden, daß durch Belichtung die Wärmeleitfähigkeit des Selens gesteigert wird. Bei der Thermoelektrizität ferner haben wir es mit elektronischen Vorgängen an der Grenze zweier Metalle zu tun. Dieselben müssen natürlich im Selen durch das Licht beeinflußt werden. Weidert[3]) vermochte denn auch eine Abnahme der thermoelektrischen Kraft des Selens im Licht um 3—4 Proz. nachzuweisen. Natürlich werden auch elektrische Schwingungen die Elektronenbewegung im Selen beeinflussen können. Durch Arbeiten von Agostini und Berndt, die schon in der Einleitung erwähnt wurden, ist erwiesen, daß elektrische Schwingungen den elektrischen Widerstand des Selens zu verringern vermögen.

Was schließlich den Lichteffekt bei den photoelektromotorisch wirksamen Präparaten betrifft, so haben wir bereits oben gesehen, daß derselbe von den gleichen Strahlen hervorgerufen wird wie die Leitfähigkeitszunahme. Die Elektronen, welche durch Absorption des Lichtes im Metall in Bewegung gesetzt werden, besitzen also nur geringe Geschwindigkeit. Da aber bei diesen Zellen das Selen direkt auf die durchsichtige Metallschicht aufgeschmolzen ist, so daß Selen und Metallschicht einen Körper bilden, können die ausgelösten Elektronen an die Metallelektrode gelangen und den Elektronenstrom unterhalten. Denselben Effekt vermögen nach Chiarini, wie bereits in der Einleitung erwähnt, elektrische Schwingungen zu erzeugen.

1) Gazz. chim. Ital. **17**, 391, 1887; Atti R. Ist. Ven. **6**, 19, 1887.
2) Nuov. Cim. **13**, 286, 1907.
3) Dissertation Rostock 1905; Ann. d. Phys. **18**, 811, 1905.

Lichtelektrische Entladung und Leitfähigkeitserhöhung bei Bestrahlung sind elektronische Vorgänge, nur ist die Geschwindigkeit der Elektronen in beiden Fällen verschieden. Da nun schon die lichtelektrische Entladung je nach der Substanz recht verschiedene Intensität aufweist, so müssen die Unterschiede in der Größe des inneren photoelektrischen Effektes infolge der viel geringeren Geschwindigkeit der ausgelösten Elektronen bei den einzelnen Substanzen noch weit größer sein. Es kann demnach gar nicht auffallen, wenn der innere photoelektrische Effekt in manchen Substanzen von geringer Leitfähigkeit kaum nachweisbar ist.

Goldmann[1]) hat durch die elektronische Auffassung des Becquereleffekts die Brücke zwischen diesem Gebiete und dem Hallwachs-Lenard-Effekt, welcher wieder mit dem Hertzeffekt verwandt ist, geschlagen. Durch die elektronische Auffassung der Leitfähigkeitserhöhung bei Bestrahlung wird die Kette geschlossen, indem dann allgemein die photoelektrischen Erscheinungen auf Bewegung elektrischer Ladungen zurückgeführt werden. Einige lichtelektrische Wirkungen, bei denen stoffliche Veränderungen auftreten, beruhen allerdings größtenteils auf photochemischen Vorgängen; aber schon sind Stimmen laut geworden, welche den Ursprung des photochemischen Vorgangs in der Auslösung eines Elektrons aus dem lichtempfindlichen Molekül suchen und also die Elektronenaussendung als den primären Vorgang und den photochemischen als seine Folgereaktion bezeichnen.

1) Dissertation Leipzig 1908 u. Ann. d. Phys. **27**, 449, 1908.

München im Januar 1911.

(Eingegangen 8. April 1911.)

Bemerkungen zu einer Fundamentalgleichung in der kinetischen Gastheorie.

Von D. Enskog.

Die folgenden Zeilen beschäftigen sich mit der bekannten Gleichung, aus welcher Maxwell seine Theorie der Diffusion, Reibung und Wärmeleitung entwickelt. Sie lautet in Boltzmanns Schreibweise:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial(\varrho\overline{\varphi})}{\partial t}+\frac{\partial(\varrho\xi\overline{\varphi})}{\partial x}+\frac{\partial(\varrho\eta\overline{\varphi})}{\partial y}+\frac{\partial(\varrho\zeta\overline{\varphi})}{\partial z}-\\&-\varrho\left[X\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial\xi}+Y\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial\eta}+Z\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial\zeta}\right]=\\&=m[B_4(\varphi)+B_5(\varphi)].\end{aligned}\right| \quad (1)$$

φ ist hier eine Größe, die jedes Molekül mit sich führt. Sie ist eine Funktion der Geschwindig-

keitskomponenten ξ, η, ζ des betreffenden Moleküls, darf aber keine der anderen Veränderlichen enthalten. ϱ ist die Dichte des betrachteten Gases, m die Masse eines Moleküls, X, Y, Z die Komponenten der auf die Masseneinheit wirkenden äußeren Kräfte, $B_4(\varphi)$ ist die Zunahme pro Volumen- und Zeiteinheit der Summe aller in einem Volumenelement do vorhandenen φ durch Zusammenstöße mit fremden Molekülen und $B_5(\varphi)$, die durch die Zusammenstöße der Moleküle des Gases unter sich bewirkten. Die über alle Moleküle in do erstreckten Mittelwerte sind durch horizontale Striche ausgezeichnet.

Wir nehmen jetzt an, daß φ im allgemeinen außer von ξ, η, ζ auch von x, y, z und t abhängt, und wollen eine entsprechende Gleichung ableiten, die in diesem allgemeineren Falle gilt.

Die Zunahme der Summe aller φ in do während der Zeit dt ist:

$$do\,dt\int\frac{\partial(f\varphi)}{\partial t}\,d\omega = do\,dt\int\left(f\frac{\partial\varphi}{\partial t}+\varphi\frac{\partial f}{\partial t}\right)d\omega, \quad (2)$$

f ist die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion und $d\omega = d\xi\,d\eta\,d\zeta$. Wir dividieren die Gleichung durch $do\,dt$, multiplizieren sie mit m und erhalten so:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(m\int f\varphi\,d\omega\right) = m\int f\frac{\partial\varphi}{\partial t}\,du + m\int\varphi\frac{\partial f}{\partial t}\,du$$

oder anders geschrieben:

$$\frac{\partial(\varrho\overline{\varphi})}{\partial t} = \varrho\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial t} + m\int\varphi\frac{\partial f}{\partial t}\,du. \quad (3)$$

Nach einer bekannten Gleichung[1]) ist:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} = &-\xi\frac{\partial f}{\partial x}-\eta\frac{\partial f}{\partial y}-\zeta\frac{\partial f}{\partial z}-\\ &-X\frac{\partial f}{\partial\xi}-Y\frac{\partial f}{\partial\eta}-Z\frac{\partial f}{\partial\zeta}+\\ &+\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(f'F_1'-fF_1)\,g\,b\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon+\\ &+\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(f'f_1'-ff_1)\,g\,b\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon.\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Es ist ferner:

$$\xi\varphi\frac{\partial f}{\partial x} = \xi\frac{\partial(f\varphi)}{\partial x} - \xi f\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{\partial(f\xi\varphi)}{\partial x} - f\cdot\xi\frac{\partial\varphi}{\partial x}$$

und daher:

$$-m\int\xi\varphi\frac{\partial f}{\partial x}\,du = -\frac{\partial(\varrho\overline{\xi\varphi})}{\partial x} + \varrho\overline{\xi\frac{\partial\varphi}{\partial x}}. \quad (5)$$

Sodann ist:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi\frac{\partial f}{\partial\xi}\,d\xi = [\varphi f]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty}f\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}\,d\xi = -\int_{-\infty}^{+\infty}f\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}\,d\xi$$

und folglich:

$$-mX\int\varphi\frac{\partial f}{\partial\xi}\,d\omega = \varrho X\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}}. \quad (6)$$

Schließlich gilt:

$$\left.\begin{aligned}&\int\varphi\,d\omega\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(f'F_1'-fF_1)\,g\,b\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon =\\ &\qquad = B_4(\varphi)\end{aligned}\right| \quad (7)$$

nebst einem entsprechenden Ausdruck für $B_5(\varphi)$. Wenn man das alles in (3) einsetzt, erhält man:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial(\varrho\overline{\varphi})}{\partial t}+\frac{\partial(\varrho\overline{\xi\varphi})}{\partial x}+\frac{\partial(\varrho\overline{\eta\varphi})}{\partial y}+\frac{\partial(\varrho\overline{\zeta\varphi})}{\partial z} =\\ &= \varrho\left[\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial t}+\overline{\xi\frac{\partial\varphi}{\partial x}}+\overline{\eta\frac{\partial\varphi}{\partial y}}+\overline{\zeta\frac{\partial\varphi}{\partial z}}+\right.\\ &\left.+X\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial\xi}+Y\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial\eta}+Z\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial\zeta}\right]+\\ &+m[B_4(\varphi)+B_5(\varphi)].\end{aligned}\right| \quad (8)$$

In dieser Gleichung sind die vier ersten Glieder der rechten Seite neu; alle anderen sind mit den entsprechenden von (1) identisch. Denkt man sich die Gleichung mit $do\,dt$ multipliziert, so sieht man, daß die linke Seite die ganze Zunahme der Summe von $m\varphi$ in do bedeutet, vermehrt um die Menge, die durch die Grenzflächen mit den Molekülen mehr aus- als einströmt. Dies gilt zunächst, wenn do festgehalten wird und keine Größenänderungen erleidet. Wie wir sehen werden, gilt es auch ohne diese Einschränkungen. — In der rechten Seite bedeutet das erste Glied die Zunahme der erwähnten Summe durch die Abhängigkeit der Funktion φ von der Zeit und die drei nächsten die Zunahme, die der Abhängigkeit von x, y und z zufolge dadurch zustande kommt, daß die Moleküle im Raume fortwandern.

In (8) wollen wir anstatt ξ, η, ζ die neuen Veränderlichen

$$\mathfrak{x} = \xi - u; \quad \mathfrak{y} = \eta - v; \quad \mathfrak{z} = \zeta - w \quad (9)$$

substituieren. u, v und w sind beliebige Geschwindigkeiten, die von x, y, z und t abhängen. Zeichnen wir zuerst die Differentialquotienten der transformierten Funktionen durch einen Apostroph aus, so erhalten wir in bekannter Weise:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{\partial'\psi}{\partial t} - \frac{\partial'\psi}{\partial\mathfrak{x}}\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\partial'\psi}{\partial\mathfrak{y}}\frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial'\psi}{\partial\mathfrak{z}}\frac{\partial w}{\partial t}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial\xi} = \frac{\partial'\psi}{\partial\mathfrak{x}} \quad \text{usw.,}$$

wo ψ eine beliebige Funktion der Veränderlichen ist. Setzt man dies in (8) ein, beachtet, daß die Mittelwerte der linken Seite von ξ, η und ζ unabhängig sind, und schreibt

$$\frac{\partial}{\partial t}+u\frac{\partial}{\partial x}+v\frac{\partial}{\partial y}+w\frac{\partial}{\partial z} = \frac{d}{dt},$$

so wird man erhalten:

1) Siehe Boltzmann, Gastheorie I, S. 114.

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{d(\varrho\overline{\varphi})}{dt}+\varrho\overline{\varphi}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)+\\
&+\frac{\partial(\varrho\overline{\xi\varphi})}{\partial x}+\frac{\partial(\varrho\overline{\eta\varphi})}{\partial y}+\frac{\partial(\varrho\overline{\zeta\varphi})}{\partial z}=\\
&=\varrho\Big[\frac{d\varphi}{dt}+\overline{\xi\frac{\partial\varphi}{\partial x}}+\overline{\eta\frac{\partial\varphi}{\partial y}}+\overline{\zeta\frac{\partial\varphi}{\partial z}}+\\
&+\Big(X-\frac{du}{dt}-\overline{\xi\frac{\partial u}{\partial x}}-\overline{\eta\frac{\partial u}{\partial y}}-\overline{\zeta\frac{\partial u}{\partial z}}\Big)\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}}+\\
&+\Big(Y-\frac{dv}{dt}-\overline{\xi\frac{\partial v}{\partial x}}-\overline{\eta\frac{\partial v}{\partial y}}-\overline{\zeta\frac{\partial v}{\partial z}}\Big)\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}}+\\
&+\Big(Z-\frac{dw}{dt}-\overline{\xi\frac{\partial w}{\partial x}}-\overline{\eta\frac{\partial w}{\partial y}}-\overline{\zeta\frac{\partial w}{\partial z}}\Big)\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta}}+\\
&+m[B_1(\varphi)+B_2(\varphi)].
\end{aligned}\right\}\quad(10)$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist aus der linken Seite von (8) entstanden und folglich mit ihr gleichbedeutend. Das erste Glied von (10) stellt den ganzen Zuwachs der Summe von $m\varphi$ in $d\sigma$ dar, wenn das Element im Raume mit den Geschwindigkeitskomponenten u, v und w fortwandert, aber der Größe nach unverändert bleibt, das zweite Glied entspricht dem, was in das Element durch dessen Dilatation einströmt, wenn die Grenzflächen überall die Geschwindigkeitskomponenten u, v und w haben; durch die drei folgenden wird endlich die Menge dargestellt, die aus dem veränderlichen Element im ganzen ausströmt. Die rechte Seite muß folglich das enthalten, was von der Größe $\Sigma m\varphi$ innerhalb der Grenzen des Volumenelements überhaupt entsteht oder geschaffen wird.

In dem speziellen Falle, daß u, v und w die mittleren Geschwindigkeitskomponenten des Gases bedeuten, gehen die zwei ersten Glieder von (10) der Kontinuitätsgleichung zufolge in

$$\varrho\frac{d\overline{\varphi}}{dt}\qquad(11)$$

über. Ist außerdem kein anderes Gas vorhanden und φ von x, y, z und t unabhängig, geht (10) in eine bekannte Gleichung[1]) über. Sie enthält natürlich auch (8) und (1) als Spezialfälle.

Setzt man in (8) $\varphi=\frac{1}{m}\cdot\ln f$, so ist die Bedeutung der linken Seite aus dem Vorhergehenden schon klar. Bildet man die Mittelwerte der rechten Seite, so geht der erste Klammerausdruck in:

$$\int\Big\{\frac{\partial f}{\partial t}+\xi\frac{\partial f}{\partial x}+\eta\frac{\partial f}{\partial y}+\zeta\frac{\partial f}{\partial z}+\\+X\frac{\partial f}{\partial\xi}+Y\frac{\partial f}{\partial\eta}+Z\frac{\partial f}{\partial\zeta}\Big\}\,d\omega$$

über. Dieses Integral ist nach (4) gleich:

$$\int\int\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}(f'F_1'-fF_1)\,g\,b\,db\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon+\\+\int\int\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}(f'f_1'-ff_1)\,g\,b\,db\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon.$$

Das bedeutet die ganze Zahl der Moleküle, die durch Zusammenstöße entstehen, und diese Zahl ist natürlich gleich Null. Die rechte Seite wird folglich auf die zwei letzten Glieder reduziert. Addiert man die entsprechende für das andere Gas geltende Gleichung, so findet man nach bekannten Überlegungen[1]), daß die Summe der rechten Seiten nie positiv sein kann. Was von der Größe H geschaffen wird, entsteht mithin durch die Zusammenstöße, und die entstandene Menge ist immer negativ oder gleich Null. Damit ist für das betrachtete Volumenelement das H-Theorem erwiesen[2]).

Wir nehmen jetzt an, daß u, v und w die Geschwindigkeitskomponenten des Schwerpunkts der beiden Gase sind. Wir zeichnen Mittelwerte, die sich auf das erste Gas beziehen, durch einen Apostroph aus und die des zweiten durch zwei. Andere Größen unterscheiden wir durch die Indizes 1 und 2. Die mittleren Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle des ersten Gases nennen wir u_1, v_1 und w_1, die des zweiten u_2, v_2 und w_2, und schreiben:

$$\left.\begin{aligned}
&u_1-u=u_1';\quad v_1-v=v_1'\ldots;\\
&u_2-u=u_2\ldots\\
&\varrho_1\overline{\xi^2}'=p_{xx}';\quad \varrho_1\overline{\xi\eta}'=p_{xy}'\ldots\\
&\varrho_2\overline{\xi^2}''=p_{xx}''\ldots\\
&p_{xx}'+p_{xx}''=p_{xx};\\
&p_{xy}'+p_{xy}''=p_{xy}\ \text{usw.}
\end{aligned}\right\}\quad(12)$$

Setzen wir in (10) $\varphi=\xi$ und bemerken, daß $B_2(\xi)$ verschwindet, dann erhalten wir:

$$\frac{d(\varrho_1u_1')}{dt}+\varrho_1u_1'\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)+\\+\frac{\partial p_{xx}'}{\partial x}+\frac{\partial p_{xy}'}{\partial y}+\frac{\partial p_{xz}'}{\partial z}=\\=\varrho_1\Big(X_1-\frac{du}{dt}\Big)-\varrho_1u_1'\frac{\partial u}{\partial x}-\varrho_1v_1'\frac{\partial u}{\partial y}-\varrho_1w_1'\frac{\partial u}{\partial z}+\\+m_1B_4'(\xi).$$

Addieren wir hinzu die entsprechende Gleichung

1) Boltzmann, Gastheorie I, S. 151.

1) Boltzmann, Gastheorie I, S. 127.

2) Multipliziert man (8) mit $d\sigma$ und integriert über das Raumgebiet, das die ganze Gasmasse enthält, so liefern die drei letzten Glieder der linken Seite vermittels des Integralsatzes von Gauß ein Oberflächenintegral, das den Strom von $cu\varphi$ durch die Oberfläche des Gebiets, oder, wenn das Gas von Wänden umgeben ist, den Verlust durch die Zusammenstöße der Moleküle mit den Wänden darstellt. Wie man findet, hat Boltzmann bei der Berechnung der Größe $\frac{d}{dt}\Sigma_{n,\sigma}\varphi$ (Gastheorie I, S. 121—123) diesen Umstand außer Acht gelassen, und sein Ausdruck ist daher nicht ganz vollständig. In dem Beweis des H-Theorems, das von diesem Ausdruck ausgeht (S. 124) ist demzufolge eine entsprechende Lücke vorhanden.

für das andere Gas, so wird, wenn ϱ die Dichte der Mischung ist, da

$$m_1 B_4'(\xi) + m_2 B_4''(\xi) = 0;$$
$$\varrho_1 u_1' + \varrho_2 u_2' = 0; \quad \varrho_1 + \varrho_2 = \varrho$$

ist:

$$\frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z} = \varrho_1 X_1 + \varrho_2 X_2 - \varrho \frac{du}{dt}. \quad (13)$$

Dies ist die Bewegungsgleichung einer Mischung zweier diffundierender Gase.

Die Translationsenergie eines Moleküls können wir in drei Teile zerlegen, die durch die drei Glieder der rechten Seite des folgenden Ausdrucks dargestellt werden:

$$\tfrac{1}{2} m_1 \overline{(\xi + u)^2 + (\eta + v)^2 + (\zeta + w)^2} =$$
$$= \tfrac{1}{2} m_1 \overline{c^2} + m_1 (u\overline{\xi} + v\overline{\eta} + w\overline{\zeta}) +$$
$$+ \tfrac{1}{2} m_1 (u^2 + v^2 + w^2).$$

Das zweite Glied wird in der Mischung im Mittel gleich Null. Das dritte Glied ist der Anteil des Moleküls an der Bewegungsenergie und das erste der an der Wärmeenergie der Mischung. Man bemerke, daß diese Zerlegung eine andere ist als diejenige, die man in bezug auf die Schwerpunktsgeschwindigkeit des betreffenden Gases vornehmen kann.

Wir setzen in (10) $\varphi = \frac{1}{2} c^2$ und definieren die Größen:

$$\left.\begin{aligned} q_x' &= \tfrac{1}{2} \varrho_1 \overline{\xi c^2}; \quad q_y' = \tfrac{1}{2} \varrho_1 \overline{\eta c^2} \ldots; \\ q_x'' &= \tfrac{1}{2} \varrho_2 \overline{\xi c^2} \ldots \\ Q_1 &= \tfrac{1}{2} \varrho_1 \overline{c^2}; \quad Q_2 = \tfrac{1}{2} \varrho_2 \overline{c^2}; \\ q_x &= q_x' + q_x'' \ldots; \quad Q = Q_1 + Q_2. \end{aligned}\right| \quad (14)$$

Wir erhalten dann:

$$\frac{dQ_1}{dt} + Q_1\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) + \frac{\partial q_x'}{\partial x} + \frac{\partial q_y'}{\partial y} + \frac{\partial q_z'}{\partial z} =$$
$$= \varrho_1 u_1'\left(X_1 - \frac{du}{dt}\right) + \varrho_1 v_1'\left(Y_1 - \frac{dv}{dt}\right) +$$
$$+ \varrho_1 w_1'\left(Z_1 - \frac{dw}{dt}\right) - p_{xx}'\frac{\partial u}{\partial x} -$$
$$- p_{yy}'\frac{\partial v}{\partial y} - p_{zz}'\frac{\partial w}{\partial z} - p_{xy}'\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) -$$
$$- p_{xz}'\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right) - p_{yz}'\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) +$$
$$+ \tfrac{1}{2} m_1 B_4'(c^2).$$

Addieren wir hinzu die für das andere Gas geltende Gleichung, dann erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{dQ}{dt} + Q\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) + \frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \\ &+ \frac{\partial q_z}{\partial z} = \varrho_1 u_1' X_1 + \varrho_2 u_2' X_2 + \\ &+ \varrho_1 v_1' Y_1 + \varrho_2 v_2' Y_2 + \varrho_1 w_1' Z_1 + \\ &+ \varrho_2 w_2' Z_2 - p_{xx}\frac{\partial u}{\partial x} - p_{yy}\frac{\partial v}{\partial y} - \\ &- p_{zz}\frac{\partial w}{\partial z} - p_{xy}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) - \\ &- p_{xz}\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right) - p_{yz}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right). \end{aligned}\right| \quad (15)$$

Wenn nur ein einfaches Gas vorhanden ist, gilt ein Ausdruck, bei dem die sechs ersten Glieder der rechten Seite fehlen, der im übrigen aber mit (15) übereinstimmt. Ist $X_1 = X_2$ usw., verschwinden auch hier diese Glieder, d. h. wenn die auf die beiden Gase wirkenden äußeren Kräfte gleich sind, stammt die in einer Mischung zweier diffundierender Gase entwickelte Wärme aus denselben Quellen, wie ein einfaches Gas. Es entsteht daher im ganzen keine Wärme aus der Arbeit gegen den Diffusionswiderstand. Nur wenn die äußeren Kräfte verschieden sind, wird bei der Diffusion Wärme entwickelt. Die Gleichung zeigt, daß Wärme außerdem durch Kompression (die Glieder 7—9) und durch Reibung (die drei letzten) entsteht. Zu bemerken ist dabei, daß Kompression und Reibung im allgemeinen Folgen der Diffusion sind.

Das erste Gas seien jetzt die Elektronen eines Metalls und das zweite das Metall selbst. Es ist dann mit üblichen Bezeichnungen:

$$X_1 = \frac{e}{m}\frac{\partial V}{\partial x}; \quad \varrho_1 u_1' = -\frac{m}{e} i_x$$

und folglich die pro Volumen- und Leiteinheit durch den elektrischen Strom entwickelte Wärme:

$$-\left(i_x \frac{\partial V}{\partial x} + i_y \frac{\partial V}{\partial y} + i_z \frac{\partial V}{\partial z}\right).$$

Maxwell sucht in seiner Abhandlung: „On the dynamical Theory of Gases" auch die intramolekulare Energie in Rechnung zu bringen[1]). Er wendet indessen (1) an, wo sie nicht angewandt werden darf — auf ein φ, das nicht nur von ξ, η und ζ abhängt — und kommt zu einem unrichtigen Ausdruck. Will man diese Energie hier mitnehmen, kommt man mit den obigen einfachen Definitionen der Drucke nicht aus, und wir wollen daher die Theorie auf den Fall beschränken, in dem sie den Voraussetzungen nach gilt.

Ist φ nur von x, y, z und t abhängig, findet man in gleicher Weise erstens, daß in der Mischung die ganze entstandene Größe $\Sigma m \varphi$ in dem veränderlichen Volumenelement zurück-

[1]) Maxwell, Scientific Papers II, S. 62—67.

bleibt, zweitens, daß die Zunahme gleich $\varrho \frac{d\varphi}{dt}$ ist, und drittens die Kontinuitätsgleichung, wie folgender Ausdruck zeigt:

$$\frac{d(\varrho\varphi)}{dt} + \varrho\varphi\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = \varrho \frac{d\varphi}{dt}. \quad (16)$$

Das gilt mithin auch dann, wenn man

$$\varphi = \frac{1}{2}(u^2 + v^2 + w^2)$$

setzt.

In bezug auf die Berechnung der Größen $B_4(\varphi)$ und $B_5(\varphi)$ mögen hier einige Bemerkungen folgen. In Maxwells Theorie gestaltet sich diese Berechnung sehr einfach und spielt eine Hauptrolle. Im allgemeinen wird sie komplizierter und auch nebensächlicher. Sie kann indessen auch hier ein Mittel werden, um größere Annäherung zu erzielen, und sie kann in einfacherer Weise ausgeführt werden, als es beim ersten Blick scheinen würde.

Wir nehmen wie früher an, daß u, v und w die Geschwindigkeitskomponenten der Mischung sind, und definieren:

$$\left.\begin{aligned} f^{(0)} &= n_1\left(\frac{hm_1}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-hm_1 c^2}; \\ F_1^{(0)} &= n_2\left(\frac{hm_2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-hm_1 c_1^2}. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

h entspricht dabei der mittleren Wärmeenergie eines Moleküls in der ganzen Mischung und $c^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$. Wir betrachten ferner das Integral:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty}\int \boldsymbol{X}^\nu\, \xi_1^{\nu_1} f^{(0)} F_1^{(0)} \psi(g)\, d\xi\, d\xi_1,$$

wo ν und ν_1 ganze Zahlen sind und $\psi(g)$ eine beliebige Funktion von g bedeutet. Der Ausdruck kann in folgender Form geschrieben werden:

$$\begin{aligned} J = &\int_0^{+\infty}\int \xi^\nu\, \xi_1^{\nu_1} f^{(0)} F_1^{(0)} \psi(g)\, d\xi\, d\xi_1 + \\ &+ \int_{-\infty}^{0}\int \xi^\nu\, \xi_1^{\nu_1} f^{(0)} F_1^{(0)} \psi(g)\, d\xi\, d\xi_1 + \\ &+ \int_{0}^{+\infty}\int_{-\infty}^{0} \xi^\nu\, \xi_1^{\nu_1} f^{(0)} F_1^{(0)} \psi(g)\, d\xi\, d\xi_1 + \\ &+ \int_{-\infty}^{0}\int_{0}^{+\infty} \xi^\nu\, \xi_1^{\nu_1} f^{(0)} F_1^{(0)} \psi(g)\, d\xi\, d\xi_1. \end{aligned}$$

Ist $\nu + \nu_1$ eine ungerade Zahl, dann verschwindet die Summe der zwei ersten Glieder und ebenso die Summe der zwei letzten. Man sieht das, wenn man im zweiten und dritten Integral die neuen Veränderlichen

$$\xi' = -\xi \quad \text{und} \quad \xi_1' = -\xi_1$$

substituiert, denn die Substitution ändert nicht die Form von $f^{(0)}$, $F_1^{(0)}$, g und $\psi(g)$, nur vertauscht das Produkt $\xi^\nu\, \xi_1^{\nu_1}$ das Zeichen und die Integrationsgrenzen werden mit denen des ersten und des dritten Integrals identisch.

Man folgert unter anderem hieraus ohne Schwierigkeit, daß, wenn φ eine homogene Funktion von ξ, η und ζ ist, und f in der Form dargestellt ist, die ich früher angegeben habe[1]), so liefern nur die Glieder mit den Koeffizienten β_n einen Beitrag, wenn der Grad von φ ungerade ist, und nur die mit ν_n, wenn er gerade ist. Wir übergehen den Beweis und wollen das Gesagte durch ein spezielles Beispiel erläutern.

Nimmt man an, daß die Geschwindigkeiten eines jeden Gases um die Geschwindigkeit seines Schwerpunktes nach dem Maxwellschen Gesetze verteilt sind, so kann man mit Vernachlässigung der kleinen Glieder höherer Ordnung:

$$\left.\begin{aligned} f &= f^{(0)}\{1 + 2hm_1 u_1' \xi + 2hm_1 v_1' \eta + \\ &\qquad + 2hm_1 w_1' \zeta\} \\ \text{und} \\ F_1 &= F_1^{(0)}\{1 + 2hm_2 u_2' \xi_1 + 2hm_2 v_2' \eta_1 + \\ &\qquad + 2hm_2 w_2 \zeta_1\} \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

schreiben. Sind r_x, r_y und r_z die Geschwindigkeitskomponenten des Schwerpunkts zweier zusammenstoßender Moleküle, g_x, g_y, g_z die Komponenten von g, und schreibt man:

$$\begin{aligned} \mathfrak{r}_x = r_x - u; \quad \mathfrak{r}_y = r_y - v; \quad \mathfrak{r}_z = r_z - w \\ \mathfrak{r}^2 = \mathfrak{r}_x^2 + \mathfrak{r}_y^2 + \mathfrak{r}_z^2, \end{aligned}$$

so wird, weil

$$m_1\xi + m_2\xi_1 = (m_1 + m_2)\mathfrak{r}_x; \quad \xi - \xi_1 = g_x$$

ist.

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \mathfrak{r}_x + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot g_x; \\ \xi_1 &= \mathfrak{r}_x - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot g_x; \\ m_1\xi^2 + m_2\xi_1^2 &= (m_1 + m_2)\mathfrak{r}_x^2 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot g_x^2; \\ h[m_1 c^2 + m_2 c_1^2] &= h(m_1 + m_2)\mathfrak{r}^2 + \\ &\qquad + \frac{hm_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot g^2. \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Die Größe $m_1 B_4(\xi)$, die wir jetzt berechnen wollen, ist:

$$m_1 B_4(\xi) = m_1 \int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(\xi' - \xi)\, f F_1 g b\, d\omega\, d\omega_1\, db\, d\varepsilon$$

und es gilt:

$$\begin{aligned} m_1 \int_0^{2\pi}(\xi' - \xi)\, d\varepsilon &= \frac{4\pi m_1 m_2}{m_1 + m_2}(\xi_1 - \xi)\cos^2\vartheta^2) = \\ &= -\frac{4\pi m_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot g_x \cos^2\vartheta. \end{aligned}$$

Schreibt man

1) Diese Zeitschr. **12**, 58, 1911.
2) Boltzmann, Gastheorie I, S. 196.

$$\int_0^{\infty} \cos^2\vartheta\, b\, db = \Theta_1(g), \qquad (20)$$

so wird:

$$m_1 B_4(\xi) = -\frac{4\pi m_1 m_2}{m_1+m_2} \int f \Theta_1(g)\, g\, g_x f F_1\, d\omega\, d\omega_1.$$

In das Integral substituiert man $\mathfrak{r}_x$ und g_x für $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{x}_1$ usw. Die Determinante der Transformation ist $+1$. Multipliziert man die durch (18) gegebenen f und F_1 und vernachlässigt im Klammerausdruck die Produkte der an sich kleinen Glieder, so liefern, wie später klar werden soll, nur die mit $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{x}_1$ als Faktoren einen Beitrag zu $B_4(\xi)$. Mit Weglassen der anderen wird

$$f F_1 = f^{(0)} F_1^{(0)} \{2h m_1 u_1' \mathfrak{x} + 2h m_2 u_2' \mathfrak{x}_1\}.$$

Nach Substitution der neuen Veränderlichen wird der Klammerausdruck:

$$2h(m_1 u_1' + m_2 u_2')\, \mathfrak{r}_x - \frac{2h m_1 m_2}{m_1+m_2}(u_2 - u_1)\, g_x.$$

Von diesen zwei Gliedern brauchen wir nur das letzte mitzunehmen. Wir erhalten folglich:

$$\left.\begin{aligned} m_1 B_4(\xi) = {} & \frac{8}{\pi^2} \cdot n_1 n_2 \cdot \frac{h^4 (m_1 m_2)^2}{(m_1+m_2)^2} \cdot (u_2 - u_1)\, \varkappa \\ & \varkappa \int_{-\infty}^{+\infty} \int f f f f f f \Theta_1(g)\, g\, g_x^2\, e^{-h(m_1+m_2)\mathfrak{r}^2 - \frac{h m_1 m_2}{m_1+m_2} \cdot \mathfrak{x}^2} d\mathfrak{x}\, d\mathfrak{x}_y\, d\mathfrak{x}_z\, d\mathfrak{r}_x\, d\mathfrak{r}_y\, d\mathfrak{r}_z. \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

Wie man sogleich sieht, ist:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int f f f e^{-h(m_1+m_2)\mathfrak{r}^2} d\mathfrak{r}_x\, d\mathfrak{r}_y\, d\mathfrak{r}_z = \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{h^{\frac{3}{2}}(m_1+m_2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Wir haben mithin:

$$m_1 B_4(\xi) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \cdot n_1 n_2 h^{\frac{5}{2}} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\right)^{\frac{7}{2}} (u_2 - u_1) \int_{-\infty}^{+\infty} \int f \Theta_1\, e^{-\frac{h m_1 m_2}{m_1+m_2} \cdot g^2}\, g\, g_x^2\, d\mathfrak{x}_x\, d\mathfrak{x}_y\, d\mathfrak{x}_z.$$

Bezeichnet man mit β den Winkel zwischen der X-Achse und dem Vektor g, so wird

$$g_x = g\cos\beta,$$

und anstatt $d\mathfrak{x}_x\, d\mathfrak{x}_y\, d\mathfrak{x}_z$ hat man

$$2\pi g^2 \sin\beta\, d\beta\, dg$$

zu setzen. Es ist folglich:

$$m_1 B_4(\xi) = 16\sqrt{\pi} \cdot n_1 n_2 h^{\frac{5}{2}} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\right)^{\frac{7}{2}} \int_0^{\infty} \Theta_1\, e^{-\frac{h m_1 m_2}{m_1+m_2} \cdot g^2}\, g^5\, dg\, \varkappa \int_0^{\pi} \cos^2\beta \sin\beta\, d\beta.$$

Das letzte Integral ist gleich $\frac{2}{3}$. Substituiert man noch die Veränderliche

$$z = g\sqrt{\frac{h m_1 m_2}{m_1+m_2}}, \qquad (22)$$

so findet man schließlich:

$$m_1 B_4(\xi) = \frac{32 n_1 n_2}{3} \sqrt{\frac{\pi m_1 m_2}{h(m_1+m_2)}} (u_2 - u_1) \int_0^{\infty} \Theta_1(g)\, e^{-z^2} z^5\, dz. \qquad (23)$$

Denkt man sich in (21) anstatt oder nebst g_x^2 eine ungerade Potenz von g_x, $\mathfrak{r}_x$ usw., so sieht man, daß das Integral verschwindet. Man erkennt daraus, daß die vorgenommenen Weglassungen berechtigt waren.

Der erhaltene Ausdruck ist aus den gleichen Voraussetzungen in anderer Weise von P. Langevin abgeleitet[1]). Wer Langevins Abhandlung gelesen hat, wird zugeben, daß die Vereinfachung nicht unbeträchtlich ist.

Das bestimmte Integral in (23) ist bei gegebenen Gasen nur von der Temperatur abhängig. Wir wollen es $\Psi_{15}(T)$ schreiben. Wenn die Moleküle einander wie vollkommen elastische Kugeln abstoßen und sonst kraftlos sind, gilt:

$$\Psi_{15} = \frac{s_{12}^2}{4} = \frac{(s_1+s_2)^2}{16}.$$

Das liefert einen Wert, der schon von Stefan[1]) durch ebenso konsequente Rechnungen, wie diese, gefunden worden ist.

Die Formel ist indessen nur als eine ziemlich grobe Annäherung richtig, was darin begründet ist, daß die Geschwindigkeitsverteilung eine andere ist, als diejenige die hier wie von Stefan und Langevin angenommen wird. Im allgemeinen wird neben dem Glied, das die

1) P. Langevin, Ann. chim. phys. (8) **5**, 245, 1905.

1) J. Stefan, Wien. Ber. **65** (II), 323—363, 1872.

relative Geschwindigkeit der Gase als Faktor enthält, auch ein anderes einhergehen, das dem Temperaturgefälle proportional ist. Der Koeffizient von $n_1 n_2 (u_2 - u_1)$ und der des zweiten Gliedes werden Funktionen des Mischungsverhältnisses. Interessant und wichtig ist aber, daß die auf dieser Formel aufgebaute Diffusionstheorie der Wirklichkeit so gut entspricht, wie es der Fall ist.

Wir führen die universelle Gaskonstante R, die Avogadrosche Konstante N, die Molekulargewichte M_1 und M_2 und die absolute Temperatur T ein. Dann geht (23) in:

$$m_1 B_4(\xi) = \frac{32}{3}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M_1 M_2 (M_1+M_2)}} \cdot N \Psi_{15} \cdot \varrho_1 \varrho_2 (u_2 - u_1) \qquad (24)$$

über. Der entsprechende Wert des Diffusionskoeffizienten ist, wenn p den Gesamtausdruck bedeutet:

$$D = \frac{3 R^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{32\sqrt{2\pi} \cdot N \Psi_{15}} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \cdot \frac{1}{p} \qquad (25)$$

und im Falle elastischer Kugeln

$$D = \frac{3 R^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{8\sqrt{2\pi} \cdot N s_{12}^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \cdot \frac{1}{p} \cdot \qquad (26)$$

Maxwell gibt einen Wert an[1]), dessen Zahlenkoeffizient sich als $\frac{4}{3}$ desjenigen von (26) erweist, der aber im übrigen mit dem letzteren übereinstimmt.

Denkt man sich mit van der Waals, daß die Moleküle elastische Kugeln sind, die zugleich Anziehungskräfte aufeinander ausüben, so wird die Einwirkung der Anziehungskräfte unbegrenzt abnehmen, wenn die Temperatur wächst. Man wird danach Ψ_{15} durch eine nach Potenzen von $\frac{1}{T}$ fortschreitende Reihe darstellen können, deren von T unabhängiges Glied gleich $\frac{s_{12}^2}{4}$ ist. Ist die Temperatur hoch genug, so verschwinden alle Glieder bis auf die zwei ersten, und man kann dann Ψ_{15} darstellen durch:

$$\Psi_{15} = \frac{s_{12}^2}{4}\left(1 + \frac{C}{T}\right) \qquad (27)$$

oder mit demselben Rechte und noch bequemer durch

$$\Psi_{15} = \frac{s_{12}^2}{4} e^{\frac{c}{T}}. \qquad (28)$$

Wenn die Kräfte Anziehungskräfte sind, werden zudem C und c positiv, wie bekannte Überlegungen von Sutherland und Reinganum zeigen.

Zum Schluß machen wir noch eine Anwendung auf die Elektronentheorie der Metalle. Dabei ist zu bemerken, daß dies, streng genommen, nicht zulässig ist, einerseits weil das Newton-Coulombsche Kraftgesetz Θ_1 und verwandte Integrale unendlich macht, und andererseits, weil das eine „Gas" ein fester Körper ist. Die Forderung, daß die Wirkungssphäre nur einen kleinen Teil des ganzen Raumes einnehmen soll, ist mit anderen Worten nicht erfüllt. Man kann sich indessen ein System mit derartigen Wechselwirkungen denken, daß die Theorie ihre Geltung nicht verliert, das aber in Einzelheiten mit dem betrachteten übereinstimmt. Das Bild wird man vielleicht in irgendeiner Hinsicht der Wirklichkeit näher bringen können, als wenn man die Anziehungen ganz vernachlässigt.

Aus (1) erhält man die für den elektrischen Strom gültige Beziehung:

$$m_1 B_4(\xi) = -\varrho_1 X_1 = -n_1 e \frac{\partial V}{\partial x}.$$

Setzt man in (23)

$$u_2 = 0; \quad n_1 u_1 = -\frac{i_x}{e},$$

und vernachlässigt m_1 gegen m_2, erhält man:

$$m_1 B_4(\xi) = \frac{32 n_2}{3}\sqrt{\frac{\pi m_1}{h}} \cdot \Psi_{15} \cdot \frac{i_x}{e}.$$

Daraus folgt endlich, wenn $h = \frac{3}{4\alpha T}$ gesetzt wird:

$$i_x = -\varkappa \frac{\partial V}{\partial x},$$

wo

$$\varkappa = \frac{9}{64} \cdot \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{e^2}{\Psi_{15}\sqrt{3\pi m_1 \alpha T}} \qquad (29)$$

ist.

Die Anwesenheit von Ψ_{15} macht die Abweichungen vom Wiedemann-Franzschen Gesetze verständlich. Aus der Analogie mit den Gasen darf man den Schluß ziehen, daß auch der Ausdruck der Wärmeleitungsfähigkeit eine ähnliche Funktion enthalten muß, die aber von Ψ_{15} verschieden ist. Es folgt daraus, daß das Verhältnis der Wärmeleitungsfähigkeit zu $\varkappa$ nicht einfach der absoluten Temperatur proportional sein kann.

Upsala, am 16. März 1911.

(Eingegangen 25. März 1911.)

1) Maxwell, Papers **2**, 343.

Struktur und Optik großer Kristalltropfen.

Von O. Lehmann.

Mit 2 Tafeln (VII/VIII).

Flüssige Kristalle, welche so leichtflüssig sind wie Wasser, nehmen freischwebend die Form kugeliger oder ellipsoidischer Tropfen an[1]). Von isotropen Tropfen unterscheiden sich solche „Kristalltropfen" durch ihre Struktur[2]), die vor allem durch ihr optisches Verhalten zum Ausdruck kommt, schon bei Beobachtung im natürlichen Licht.

Zum Studium kann man zweckmäßig Paraazoxyanisol (mit Zusatz von Piperin[3]) als Lösungsmittel) benutzen, doch muß, um freischwebende Tropfen zu erhalten, eine Spur Kolophonium beigefügt werden, welches vermutlich von den begrenzenden Glasflächen in dünner Schicht adsorbiert wird, und dadurch verhindert, daß dort haftende Moleküle der festen Modifikation gewissermaßen zu Kristallisationskernen werden[4]).

Betrachtet man einen solchen Tropfen in der Richtung, um welche er vollkommen symmetrisch erscheint, d. h. in der sog. I. Hauptlage, so erblickt man im Zentrum einen dunkeln Punkt, welcher schwärzer wird, wenn man den Tubus des Mikroskops entfernt, und umgekehrt in einen hellen Punkt überzugehen pflegt, wenn man den Tubus nähert. Ich nannte ihn „Kernpunkt". Er ist von einem grauen „Hof", scheinbar begrenzt von einem dicken ringförmigen Wulst, umgeben (Fig. 1)[5]).

Durch mechanische Zerrung des Tropfens, z. B. beim Betupfen des Deckglases mit einer Präpariernadel, geht der Punkt in einen Strich oder Faden über, der runde Hof in einen grauen Streifen oder ein graues Band[6]).

Das Auftreten solcher dunkler Punkte und Striche in einer klar durchsichtigen, chemisch homogenen Flüssigkeit ist ein neues optisches Phänomen, welches die Physik vor Entdeckung der flüssigen Kristalle nicht kannte, das eben für diese geradezu charakteristisch ist[1]).

Zuerst wurde ich auf das Auftreten solcher optischer Diskontinuitäten aufmerksam bei den polyedrischen flüssigen Kristallen von Ammoniumoleat, welche durch Abrundung infolge der Wirkung der Oberflächenspannung und durch Einfließen anderer flüssiger Kristallindividuen in ihrer Struktur gestört waren[2]).

Durch Untersuchung relativ großer Kristallindividuen von einer Dicke bis 0,8 mm in rotierender Kapillarröhre mittelst meines Mikroskops für thermische Analyse[3]) ist es gelungen, den Grund der eigentümlichen optischen Erscheinung vollkommen aufzuklären[4]).

Hiernach sind Punkte und Striche Diskontinuitäten der Struktur, d. h. Stellen, an welchen die Richtungen größter (bzw. kleinster) Dielektrizitätskonstante (und magnetischer Permeabilität), welche die Lichtfortpflanzung bedingen, nicht parallel verlaufen, sondern von dem betreffenden Punkt ausstrahlen (bzw. ihn in konzentrierten Kreisen umgeben) oder (in einem Strich) unter scharfen Winkeln zusammentreffen[5]). Stetige Änderungen dieser Richtungen geben sich kund durch das Auftreten von Schlieren und Brennlinien oder Brennflächen, d. h. durch die Bildung der Höfe oder Bänder.

Anschaulicher sagt man unter Benutzung der Molekulartheorie: Punkte und Striche sind Stellen, von welchen aus die Molekülachsen nach verschiedenen Richtungen divergieren, oder um welche sie sich in Kurven aneinanderreihen; die schlierenartigen Höfe und Bänder dagegen werden durch stetige Richtungsänderung der Molekülachsen bedingt.

Besonders deutlich gibt sich dieser Ursprung der Punkte, Striche und Schlieren bei Betrachtung im polarisierten Lichte zu erkennen, da der Dichroismus die Richtung stärkster Lichtabsorption, die wieder mit der Lage der Mole-

1) Siehe O. Lehmann, Wied. Ann. **40**, 401, 1890; Ann. d. Phys. **2**, 649, 1900; Die neue Welt der flüssigen Kristalle, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft 1911, S. 209 u. ff., S. 237 u. ff., S. 343 u. ff.

2) Der üblichen Molekulartheorie der Flüssigkeiten gemäß ist das Zustandekommen einer Struktur (Raumgitteranordnung der Moleküle) identisch mit kristallinischer Erstarrung. Mit dieser Theorie befindet sich also die Existenz flüssiger Kristalle in Widerspruch. Näheres siehe in dem zuletzt zitierten Buche.

3) So viel, daß beim Abkühlen gerade eben noch Kristalltropfen entstehen.

4) O. Lehmann, Wied. Ann. **41**, 528, 1890; Ch. Maugin, Compt. rend. **151**, 886, 1910. Vielleicht handelt es sich auch einfach um eine Veränderung des Glases an der Oberfläche, nicht um anhaftende feste Moleküle.

5) Die Figuren befinden sich auf Tafel VII u. VIII.

6) G. Friedel u. F. Grandjean, Bull. soc. min. **33**, 192, 1910, bezeichnen den Strich als „fil", den verzerrten Hof als „bande".

1) Ein Analogon bei festen Kristallen ist das von A. Kundt beobachtete Sichtbarwerden der Grenzen der Individuen in Quarzzwillingen im Schlierenapparat und die Erkennung der Zwillingslamellen in den gepreßten Kalkspatkristallen von E. Reusch.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. **56**, 785 u. ff. Figg. 13, 18, 20, 21, 22; 1895. Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, S. 40 u. 41; Ann. d. Phys. **19**, 22, 407; **20**, 63, 1906.

3) D. R. P. Nr. 230010; Das Kristallisationsmikroskop, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn 1910, S. 72 u. ff.

4) Siehe O. Lehmann, Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 338, 1911, u. Ann. d. Phys. 1911, im Druck.

5) Zuweilen sammeln sich auf solchen Linien auch Unreinigkeiten, welche nicht in die Kristalle aufgenommen werden. Beim Schmelzen entstehen dort zuerst Tröpfchen isotroper Flüssigkeit infolge Erniedrigung des Schmelzpunktes durch lösliche Verunreinigungen. In zusammenhängenden ausgedehnten Massen können auch Fäden ohne Hof auftreten d. h. ohne Störung der Molekularanordnung in der Nähe. (Vgl. diese Zeitschr. **11**, 44, 1910.)

külachsen zusammenhängt, an jeder Stelle ohne weiteres erkennen läßt. Beispielsweise erscheinen die tetragonalen flüssigen Kristalle des Paraazoxybenzoesäureäthylesters in (rot-)gelber Farbe, wenn die kurze Nicoldiagonale der kristallographischen Hauptachse parallel läuft, dagegen farblos, wenn sie senkrecht dazu steht, (oder falls man in der Richtung der Hauptachse durch die Kristalle hindurchsieht). Gleiches gilt für die pseudoisotropen Massen oder halbisotropen Kristalle[1]), bei welchen nur die Hauptachsen der Moleküle parallel sind, die Nebenachsen dagegen regellos gerichtet, derart, daß nicht nur zwei (zueinander rechtwinklige) Symmetrieebenen durch die Achse existieren, sondern deren unendlich viele.

Folge hiervon ist, daß die hier häufig vorkommenden konischen Störungen der Molekularanordnung[2]), falls die kurze Nicoldiagonale quer zur Achse steht, ganz unsichtbar bleiben, weil auch die zum Gesichtsfeld senkrechten oder wenigstens stark geneigten Kristallfasern — sofern man die Hauptachse als Längrichtung der Fasern betrachtet — ebenso farblos erscheinen wie die ganze Kristallmasse und die schwach gelbe Färbung der übrigen nicht genügend hervortritt. Man sieht dann nur die Achse der doppelten oder einfach konischen Störung als schwarze Gerade in der farblosen Kristallmasse und den Rand der Basis als freischwebenden schwarzen Ring, durch dessen Ebene die genannte schwarze Gerade in der Mitte senkrecht hindurchgeht. Dreht man den Nicol um 90°, so wird das Bild ein ganz anderes. Die Kristallmasse erscheint nunmehr rotgelb, und die schwarze Gerade ist umgeben von einem grauen Hof, entstanden durch starke Ablenkung der gelben (extraordinären) Strahlen, die zur Seite gedrängt werden und sich in hellen Brennlinien vereinigen, die den genannten grauen Rhombus umsäumen. Bei Durchsicht in der Achse verkürzt sich die schwarze Gerade zum Punkt.

Ganz ähnlich liegen nun die Verhältnisse bei den Kristalltropfen. Der dunkle Punkt im Zentrum ist die zu einem Punkt verkürzt erscheinende Symmetrieachse, um welche die Moleküle radial angeordnet gedacht werden können. Bei Beobachtung im polarisierten Licht erscheint demgemäß der Tropfen in ein weißes und ein gelbes Quadrantenpaar geteilt, ersteres mit nur blasser Schattierung, also mit Kern ohne Hof, letzteres sehr dunkel schattiert, mit kräftigem Hof um den Kern. (Siehe z. B. Die neue Welt usw. S. 214, Fig. 136).

Wird das Nicolsche Prisma über dem Präparat eingeschaltet, und ist dessen kurze Diagonale von rechts nach links gerichtet, so erscheinen die gelben Quadranten rechts oben und links unten. Hieraus folgt[1]), daß man sich die Kristalltropfen nicht, wie behauptet wurde, aus optisch einachsigen Fasern, welche radial um die Symmetrieachse gruppiert sind, zusammengesetzt denken kann. Wohl könnten sie aus monosymmetrischen Blättchen von rhombischem Umriß bestehen, bei welchen die eine (längere) Kante die Richtung der Orthodiagonale hat, die andere (kürzere) die der Klinodiagonale, die somit eine Kombination der drei Pinakoide darstellen. Nimmt man an, diese „Kristallmoleküle" zeigten sich gelb, wenn die kurze Nicoldiagonale den kurzen Kristallkanten parallel ist, und sie seien (oben) so gelagert, wie Fig. 2 andeutet, so müssen in der Tat die gelben und weißen Quadranten die wirklich beobachtete Lage haben[2]).

Im Gegensatz zum Dichroismus homogener Kristalle wechseln die weißen und gelben Quadranten ihren Ort (Fig. 3), falls man das Nicolsche Prisma statt über dem Präparat unter demselben einschaltet[3]).

Die Erklärung ergibt sich aus der weiteren eigentümlichen Tatsache, daß, wenn man den Tubus des Mikroskops bei oberem Nicol so einstellt, daß nicht die Oberseite des Tropfens scharf gesehen wird, sondern die Unterseite, die Felderteilung verschwindet. Ebenso verschwindet dieselbe bei Anwendung des unteren Nicols, wenn man die Oberseite des Tropfens scharf einstellt. Da bei homogenen flüssigen Kristallen[4])

1) Ich nannte solche Gebilde (vgl. Taf. 3 u. 4 in meinem Buch „Flüssige Kristalle") in den Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 338, 1911, im Anschluß an die Bezeichnung pseudoisotrope Massen „Pseudokristalle". Da, wie ich eben bemerke, G. Friedel u. F. Grandjean (Bull. soc. min. **33**, Nr. 8, 1910) das Wort in anderem Sinne gebrauchen, schlage ich die Bezeichnung halbisotrope flüssige Kristalle vor. Möglicherweise gibt es auch ganz isotrope flüssige Kristalle, welche nicht mit amorphen Flüssigkeiten identisch sind.

2) Siehe O. Lehmann, Ann. d. Phys. **12**, 311, 1903; **19**, 407, 1906; **20**, 63, 1906; Die neue Welt der flüssigen Kristalle 1911, S. 368 u. ff.; Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 338, 1911.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**, 666, 1900.

2) Ich bemerkte dazu a. a. O.: „Dies steht in guter Übereinstimmung zu der Tatsache, daß bei der Umwandlung der festen Modifikation in die flüssig-kristallinische (falls Kristalle mit parallelen Molekülen entstehen), die Richtung größter Leitfähigkeit (stärkster Absorption) dieselbe schiefe Lage gegen die Kanten beibehält, welche sie vor der Umwandlung hatte." In der Tat beobachtet man solche Konstanz des Dichroismus sehr häufig z. B. bei der Umwandlung von festem Paraazophenetol (s. O. Lehmann, Ann. d. Phys. **21**, 381, 1906) in die dimorphe Modifikation.

3) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**, 266 u. ff., 1900.

4) Solche bilden sich bei sehr dünnen Schichten reiner Präparate (ohne Zusatz von Lösungsmittel) infolge der Adhäsion an die Glasflächen. Vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. **41**, 530, 1890, Fig. 2; Ann. d. Phys. **12**, 325, 1903; **18**, 805, 1905; Die neue Welt d. fl. Kr. S. 222, Anmerk. 2, 1911; G. Friedel u. F. Grandjean, Bull. soc. min. **33**, 192, 1910; Ch. Maugin, Compt. rend. **151**, 886, 1910.

diese Eigentümlichkeit fehlt, und die Felder auf Ober- und Unterseite identisch sind, kann sie ihren Grund nur in der verschiedenen Orientierung der Moleküle in den übereinanderliegenden Schichten haben, durch welche Effekte wie bei E. Reuschs bekannten wendeltreppenartigen Glimmerkombinationen hervorgebracht werden. Die Wirkung ist dieselbe, wie wenn nur die dem Nicolschen Prisma zugewandte Kristallschicht vorhanden wäre, vorausgesetzt, daß auf diese scharf eingestellt wird[1]).

Für die Erkenntnis der Struktur der flüssigen Kristalle ist das Ergebnis von großem Wert. Man kann stets sicher sein, mit dem oben eingeschalteten Nicol nun die Anordnung der Moleküle auf der Oberseite zu erhalten, mit dem unten eingeschalteten die molekulare Struktur der Unterseite.

Da nun für die betrachteten Kristalltropfen die in Fig. 3 dargestellte Struktur der Unterseite die entgegengesetzte ist wie die der Oberseite, folgt, daß der Tropfen aus zwei Hälften mit verschiedener Anordnung der Moleküle besteht, und in der Tat kann man in manchen Fällen die Trennungsfläche der beiden Hälften sehr deutlich hervortreten sehen (Fig. 4[2]), namentlich bei Verwendung von Azobenzol statt Piperin. Es ist mir sogar gelungen, deutliche Photographien derselben zu erhalten, deren eine in Fig. 5 wiedergegeben ist. Im Normalfall nimmt die Trennungsebene die Lage der Äquatorebene ein, d. h. sie ist eine Ebene durch die Tropfenmitte senkrecht zur Symmetrieachse. Wird der Tropfen gezerrt, so wird sie entsprechend deformiert, nimmt aber alsbald wieder die Normalform an, wenn der Tropfen freischwebend[3]) sich selbst überlassen wird.

Bringt man einen Kristalltropfen durch Drehen der Kapillarröhre in die zweite Hauptlage, so verschwindet der Kernpunkt, und an dessen Stelle tritt eine beiderseits zugespitzte, spindelartige Schliere (Fig. 6), welche mit ihren spitzen Enden die Tropfenoberfläche berührt[1]). Befindet sich die Achse der Spindel in der Achse der Röhre, und läßt man diese und damit den Tropfen rotieren, so bleibt der Anblick immer derselbe, der Tropfen ist somit rings um die Symmetrieachse wirklich vollkommen symmetrisch, die Spindel hat kreisförmigen Querschnitt[2]).

Bei Untersuchung im polarisierten Licht erscheint die Spindel dunkel schattiert und intensiv gelb gefärbt (Fig. 7), wenn die kurze Nicoldiagonale quer zur Spindelachse steht, fast unsichtbar und farblos dagegen (Fig. 8), wenn das Nicolsche Prisma um 90° gedreht wird. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei I. Hauptlage des Tropfens macht es keinen Unterschied, ob dieses Prisma über oder unter dem Präparat eingeschaltet wird.

Nach der gemachten Annahme über die Form und Lagerung der Kristallmoleküle ist dies selbstverständlich. Von der Seite gesehen ist nämlich die Molekularanordnung die in Fig. 9 dargestellte. Die als monosymmetrische Kriställchen gedachten Moleküle wenden dem Beobachter diejenige Seite zu, auf welcher sie symmetrisch erscheinen und erscheinen gelb, wenn die kurze Nicoldiagonale ihrer Längsrichtung parallel ist, farblos bei der um 90° verdrehten Lage, sowohl in der unteren wie in der oberen Hälfte des Tropfens.

Hiernach ist die Stellung der Moleküle an der Tropfenoberfläche keine gleichmäßige. Während die in der Nähe der Pole befindlichen flach aufliegen, stehen diejenigen in der Nähe des Äquators hochkant.

Im Gegensatz zu früherer Auffassung[3]) er-

1) Gleiches gilt für die konischen Störungen, wie ich in den Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 338, 1911 und den Annalen der Physik, 1911 (noch im Druck) gezeigt habe. Von Störungen, die auf der Oberseite bei oberem Nicol Felderteilung verursachen, sieht man, wenn sie durch Drehen der Kapillare auf die Unterseite gebracht und wieder scharf eingestellt werden, nur die Kegelachse und den Basisring, während die Felderteilung fehlt. Bei unterem Nicol beobachtet man die Felderteilung der Störungen auf der Unterseite, nicht die der oberen Störungen.

2) Die Achse steht hier zur Bildebene geneigt.

3) In der konstant rotierenden horizontalen Kapillare sind genau in der Achse des Rohres freischwebende Tropfen auch dann zu erhalten, wenn deren spezifisches Gewicht nicht genau mit dem der umgebenden Mutterlauge übereinstimmt, weil infolge der beständigen Lagenveränderung der letzteren die geringe Tendenz der Tropfen zum Fallen oder Steigen nicht zur Geltung kommen kann. Man kann auch mehrere Millimeter lange Säulen kristallinischer Flüssigkeit mit einer einzigen beim Drehen unverändert bleibenden Schliere in der Achse erhalten, d. h. sehr lang gezogene Tropfen in II. Hauptlage.

1) In den ersten Abhandlungen habe ich die Schliere richtig als Spindel aufgefaßt. Später bin ich durch Beobachtung der eigentümlichen Erscheinungen beim Übergang aus der I. in die II. Hauptlage in Zweifel geraten und habe sie als Linse betrachtet, die mit ihrem Rande die Tropfenoberfläche berührt. Die neue, weitaus vollkommenere Beobachtungsweise brachte die Entscheidung, daß die erste Auffassung die richtige war.

2) Bei Tropfen mit stark ausgeprägter Trennungsfläche der beiden Hälften zeigt die Spindel eine schwache Einschnürung in der Mitte wie bei Fig. 10. Bei Drehung des Tropfens zwischen gekreuzten Nicols erkennt man, daß die Stellung der Moleküle zu beiden Seiten der Trennungsfläche keine ganz übereinstimmende ist.

3) Früher hielt ich solche Verschiedenheit wegen der Oberflächenspannung, welche die Orientierung der Moleküle von der Oberfläche bedingt, für unmöglich, und konstruierte deshalb abweichende Modelle (s. Flüssige Kristalle, 1904, S. 61, Fig. 97 u. S. 73, Fig. 243), welche sich nunmehr als irrig erwiesen haben. Auf einen Irrtum deutete übrigens schon die Unmöglichkeit hin, die Rotation der Tropfen bei Erwärmung von unten zu erklären, speziell daß die Tropfen in II. Hauptlage rotieren, die in I. Hauptlage nicht, während es gerade umgekehrt sein sollte, wenn

geben also die neuen Beobachtungen, daß die Stellung der Moleküle an der Oberfläche eine ganz beliebige sein kann, daß somit die Oberflächenspannung wenigstens bis zu einem gewissen Werte, keine richtende Wirkung ausübt[1]). Dies zeigt sich auch beim Schmelzen.

Während nämlich feste Körper an der Oberfläche schmelzen, zeigt sich bei den kristallinischen Flüssigkeiten auch Schmelzen im Innern. Bei Überschreitung der Temperatur der Umwandlung in die isotrope Flüssigkeit bilden sich im Innern der flüssig-kristallinischen Masse kugelrunde Tropfen isotroper Flüssigkeit, welche, wenigstens im allgemeinen[2]), keine Störung der angrenzenden Struktur verursachen, obschon sie derartige Größe erreichen können, daß die kristallinische Flüssigkeit nur noch als eine dünne Haut auf den kugeligen isotropen Tropfen erscheint. Dann tritt bald Platzen dieser Blase ein, der isotrope Tropfen vereinigt sich mit der umgebenden Mutterlauge, und die kristallinische Schicht zieht sich zu einem normalen Kristalltropfen zusammen.

Aus den Erscheinungen im polarisierten Licht ergeben sich ohne weiteres diejenigen im natürlichen Licht, wenn man sich dieses aus zwei zueinander senkrechten polarisierten Strahlen zusammengesetzt denkt (oder es durch einen rasch um seine Achse rotierenden Strahl ersetzt). Umgekehrt kann man sich in komplizierteren Fällen aus den Erscheinungen im natürlichen Licht die im polarisierten zum voraus ableiten.

Die Erscheinungen beim Übergang eines Tropfens von der ersten in die zweite Hauptlage konnte ich früher nur sehr unvollkommen studieren, da nur winzige Tröpfchen freischwebend zu erhalten waren und mit großer Geduld abgewartet werden mußte, bis sie durch eine Flüssigkeitsströmung in der gewünschten Richtung um 90° gedreht wurden, was meist so rasch erfolgte, daß die Zeit zum genauen Erfassen des Beobachteten nicht zureichte. Mittelst des neuen Mikroskops können diese Erscheinungen mit aller Bequemlichkeit an großen Tropfen studiert und photographiert werden, da man durch Anhalten der rotierenden Kapillare (etwa bei Drehung mit der Hand oder durch Bremsen der Transmissionsschnur oder Nachlassen der Spannrolle) den Tropfen in jeder Zwischenstellung zwischen den beiden Hauptlagen beliebig lange erhalten kann.

Ob infolge dieser genaueren Beobachtungsweise oder infolge Verschiedenheit der neueren Präparate von den früheren die Ergebnisse etwas von den früher gewonnenen[1]) abweichen, habe ich noch nicht feststellen können. Jedenfalls sind die neuen Beobachtungen durchaus zuverlässig, es dürfte sogar möglich sein, kinematographische Aufnahmen des Übergangs von der I. in die II. Hauptlage nach der Natur zu machen.

Hat sich die Achse um 30 oder 60° gedreht, so ist der Anblick des Tropfens etwa der in Fig. 11 u. 12 dargestellte. Die Drehung des Tropfens erfolgte um eine horizontale Achse, derart, daß die betrachtete Oberseite sich von unten nach oben bewegte, also von der rechten Seite der Drehachse gesehen im Sinne des Uhrzeigers. Man sieht, daß die Spindel, welche in der II. Hauptlage die Richtung der Symmetrieachse des Tropfens hatte und die Mitte des Tropfens einnahm, sich nach links verschoben und gekrümmt hat. Gleichzeitig hat sich von rechts gewissermaßen ein Teil der Randlinie, welcher ursprünglich als Halbkreis von Pol zu Pol reichte, ebenfalls nach links ganz selbständig ins Innere gezogen, sich von den Polen ablösend und zu einem kleinen krummen Strich verkürzend, dessen Enden ihre Lage auf der Mittellinie beibehalten, aber näher zusammenrücken. Bei Fortsetzung der Drehung im gleichen Sinne verkürzt sich dieser Strich weiter zum Kernpunkt, während die krumme Spindelschliere sich ganz symmetrisch um den Rand des Tropfens herumzieht, und so den dunkeln Rand desselben und den grauen Hof des Kernpunktes bildet, welche beide durch einen hellen Ring getrennt sind, die frühere helle Mittellinie der Spindelschliere.

Wie schon erwähnt, ist die Schliere kein substantielles Gebilde, sondern lediglich eine optische Täuschung infolge der Lichtbrechung. Aus dem Ergebnis ist somit der sehr wichtige Schluß zu ziehen, daß sich der Tropfen, der sich in der I. und II. Hauptlage gegen hindurchgehendes Licht als symmetrisch gebaut erwies,

man als Ursache aufsteigende Flüssigkeitsströme betrachtet. Das Modell Fig. 10 gibt dagegen ohne weiteres die Erklärung, weil die molekularen Schaufeln zu beiden Seiten entgegengesetzt gerichtet sind, somit in gleichem Sinne drehend wirken, während in der ersten Hauptlage am Äquator solche schiefe Schaufeln, welche Rotation erzeugen könnten, fehlen. Vielleicht kommen aber auch Oberflächenströmungen in Betracht (s. Die neue Welt d. fl. Kr., S. 212), denn häufig sieht man an der Oberfläche ein eigentümliches Flimmern wie von fortwährendem Entstehen und Verschwinden winziger Atzfiguren infolge wechselnder molekularer Temperaturverschiedenheiten (entsprechend den in der Brownschen Bewegung zum Ausdruck kommenden Verschiedenheiten des Bewegungszustandes) herrührend.

1) Für grössere Werte der Oberflächenspannung trifft dies nicht mehr zu (s. Flüssige Kristalle, S. 45).

2) Es bilden sich wohl konische Störungen in der Richtung der Symmetrieachse, namentlich bei Paraazoxybenzoesäureäthylester. Bei diesem sind die Tropfen in der Richtung der Achse verlängert. Bezüglich Ammoniumoleat vgl. Flüssige Kristalle, Taf. I, Fig. 3.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**, 673, Fig. 1 u. 10—15, 1900. Bei Zusatz von Paraazoxyzimtsäureäthylester nähern sich die Erscheinungen diesen früher beobachteten.

für schief hindurchgehendes Licht unsymmetrisch verhält. Hierin liegt ein neuer Beweis dafür, daß der Tropfen nicht aus optisch einachsigen Fasern bestehend gedacht werden kann, die symmetrisch um die Hauptachse gruppiert sind. Die Substanz muß notwendig optisch zweiachsig, nämlich monosymmetrisch sein[1]).

Was den ursprünglich die beiden Pole verbindenden Bogen anbelangt, der sich ins Innere gezogen hat, so kann man sich leicht im polarisierten Licht davon überzeugen, daß er auch nach dieser Lagenänderung noch die Pole verbindet, denn bei Anwendung des oberen Nicols erscheinen die weißen und gelben Quadranten am einen Ende des Bogens, nämlich dem, welches auf der Oberseite des Tropfens liegt, bei Anwendung des unteren am anderen, unten befindlichen. Natürlich sind in dieser Stellung die Quadranten stark verzerrt (Fig. 13), und erst wenn sich der kleine krumme Strich zum Kernpunkt zusammengezogen hat und in die Mitte des Tropfens gewandert ist, erhalten sie gleiche Größe.

Mit diesen Erscheinungen stehen die Eigenschaften des oben beschriebenen Molekularmodells in Einklang, denn notwendigerweise müssen bei schrägem Durchgang der Strahlen durch das Molekülsystem Übergänge zwischen den in I. u. II. Hauptlage auftretenden Wirkungen auf das durchgehende Licht zu beobachten sein, und die Unsymmetrie der Moleküle erklärt die tatsächlich auftretende Unsymmetrie des Aussehens der Tropfen. Man kann übrigens an Stelle der monosymmetrischen Moleküle monosymmetrische Fasern setzen, welche den Raum kontinuierlich erfüllen, und so nicht nur die Molekularhypothese umgehen, sondern die Erscheinungen der Rechnung zugänglich machen und prüfen, ob die berechnete Lichtverteilung im Tropfen wirklich mit der tatsächlichen übereinstimmt. Die Durchführung dieser Rechnung bildet ein Problem der theoretischen Physik, welches (wenn auch mit einigen Umständen), lösbar sein dürfte.

Die Fig. 14 zeigt die Photographie eines Tropfens mit schräger Achse nach der Natur. Auch hier kann man die besprochene Verschiedenheit der linken und rechten Hälfte deutlich erkennen. Bei den eingangs erwähnten konischen Störungen des tetragonal-flüssigkristallinischen Paraazoxybenzoesäureäthylesters, deren Achse als schwarzer Strich erscheint (analog der die Pole verbindenden Linie bei den Kristalltropfen), ist dies nicht der Fall. Rechts und links bleiben hier stets gleich beim Übergang aus der zweiten in die erste Hauptlage, wobei ebenfalls der Strich zu einem Punkt verkürzt erscheint. Der Strich bleibt stets in der Mitte, er rückt nicht wie die Kernlinie des Kristalltropfens scheinbar auf eine Seite. Daß letzteres der Fall ist, daß der axiale Strich verschwindet, und dafür seitlich eine krumme Linie auftritt, ist Folge der Strahlenbrechung; die Symmetrieachse selbst, d. h. die Linie, um welche die Moleküle radial oder in konzentrischen Kreisen gruppiert sind, bleibt natürlich in Wirklichkeit stets unverändert in der Mitte, sie scheint nur (für den Beobachter) ihren Ort zu verlassen und seitlich zu rücken, bis sie schließlich, wenn die zweite Hauptlage erreicht ist, am Rande völlig verschwindet. Diese Tatsache, daß eine Linie, welche aus den zu Eingang erwähnten Gründen dunkel in der durchsichtigen Masse erscheinen sollte, an anderer Stelle auftritt oder völlig unsichtbar werden kann, ist wohl zu beachten, wenn man aus dem Anblick der Kristalltropfen einen Schluß auf deren Struktur ziehen will.

Bei zusammenhängenden flüssig-kristallinischen Massen können die dunklen Linien auch ganz ohne Höfe erscheinen. (S. 540, Anm. 6.)

Vermehrt man den Gehalt der Lösung an Kolophonium, so wird, wie schon früher beschrieben, die Struktur der Tropfen gestört, und man erhält Übergänge zu den lamellierten oder geschichteten Tropfen[1]).

Meine frühere Auffassung, die zu beobachtenden Schichten seien, wie es den Anschein hat, voneinander völlig getrennt, hat sich durch die neueren Beobachtungen als unrichtig erwiesen. Auch ein solcher Schichtkristall ist als ein Individuum aufzufassen, dessen Struktur nur eigenartig verdreht ist, um so mehr, je größer der Gehalt an Kolophonium, was mit den an den sogenannten anomalen Mischkristallen[2]) gemachten Erfahrungen übereinstimmt.

Im einfachsten Falle biegt sich die Symmetrieachse, der Faden, unter gleichzeitiger Verdrehung der beiden Hälften derart zusammen, daß die beiden Enden nebeneinander, also z. B. beide auf der Oberseite des Tropfens in der Mitte

1) Da durch Einwirkung der Glasflächen und namentlich bei fremden Beimischungen (z. B. Paraazoxyzimtsäureäthylester) derartige kristallinische Flüssigkeiten pseudoisotrope Massen bilden können (siehe O. Lehmann, Die scheinbar lebenden Kristalle, Eßlingen, J. F. Schreiber 1907, S. 35, Fig. 49), folgt, wie schon früher hervorgehoben (siehe O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle 1911, S. 201), daß zweiachsige Teilchen in regelloser Anordnung bei parallelen Hauptachsen eine optische einachsige Masse bilden können, somit die von D. Vorländer und H. Hauswaldt aufgenommenen Ringfiguren nicht optische Einachsigkeit der betreffenden Substanz beweisen, daß vielmehr die betrachtete Substanz, wie ich schon früher geschlossen hatte (Ann. d. Phys. 2, 671, 1900), zweiachsig ist.

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle 1904, S. 72, Fig. 238 und S. 81, Fig. 266.

2) Siehe „Die Welt der flüssigen Kristalle" 1911, S. 131; Die scheinbar lebenden Kristalle 1907, S. 41, Fig. 66.

erscheinen. Diese Lage des Tropfens soll hier als I. Hauptlage bezeichnet werden (Fig. 15). Im polarisierten Licht kann man leicht erkennen, daß beide nebeneinander befindliche Fadenenden von den gelben und weißen Quadrantenpaaren umgeben sind, und zwar, wie aus oben beschriebenem Modell leicht abzuleiten ist, in übereinstimmender Stellung (während, wenn der eine Symmetriepunkt oben, der andere sich unten befindet, die Anordnung der Quadrantenpaare bei beiden entgegengesetzt ist). Der mittlere Teil des Fadens, welcher auf der Unterseite erscheinen sollte, bleibt infolge der Strahlenbrechung unsichtbar. Zwischen beiden Fadenhälften erscheint eine S-förmige Schliere.

Dreht man den Tropfen um den horizontalen Durchmesser um 90°, so daß die beiden Fadenenden an den oberen Rand kommen, wie bei Fig. 16 — diese Stellung sei die II. Hauptlage genannt —, so erscheint der Faden vollständig, und seine Verdrehung gibt sich durch Überkreuzung der Enden kund. Dreht man den Tropfen um die vertikale Achse, so gewährt er den Anblick von Fig. 17.

Bei stärkerer Strukturstörung wird in I. Hauptlage aus der Schliere eine längere Spirale (Fig. 18), wobei wieder der auf der Unterseite liegende Mittelteil des Fadens unsichtbar bleibt. Gleiches gilt für die II. Hauptlage (Fig. 19), wobei die oberen Kreuzungen des Fadens verschwinden. Auch die Schliere zerfällt in zwei getrennte Bögen.

Fig. 20 zeigt denselben Tropfen um die Vertikalachse um 90° gedreht.

Die Fig. 21 stellt einen stärker gestörten Tropfen in I. Hauptlage dar, bei welchem die Fadenenden aus ihren Höfen heraustreten, da sie sich nach oben wenden.

Auch bei diesen komplizierten Schichttropfen hat man sich in die Nähe des Fadens die Moleküle ganz ebenso angeordnet zu denken wie bei einfachen Tropfen (Fig. 9), während sich in einiger Entfernung naturgemäß Abweichungen ergeben, da die Masse die Kugel kontinuierlich erfüllen muß.

Die Fig. 22, 23, 24 sind Reproduktionen von Photographien nach der Natur. Fig. 22 stellt einen einfachen Tropfen in II. Hauptlage dar, welcher Spuren von Verdrehung zeigt.

Dreht man den Tropfen Fig. 24 um die Symmetrielinie, so wandern die Bögen und Schlieren je nach dem Sinn der Drehung nach dem oberen oder unteren Ende, um dort schließlich zu verschwinden, während an der entgegengesetzten Seite neue entstehen.

Fließen zwei Tropfen zusammen, z. B. mit der den Fadenenden abgewandten Seite, so entsteht ein scheinbar symmetrischer Tropfen (Fig. 25). Gleiches gilt für das Zusammenfließen mit den entgegengesetzten Flächen (Fig. 26).

Unter Umständen, wenn auch selten, beobachtet man Tropfen, deren Fäden anscheinend in konzentrische Ringe (Fig. 27) oder parallele Gerade (Fig. 28) aufgelöst sind, ja letztere lassen sich in der Kapillarröhre als Säulen kristallinischer Flüssigkeit von mehreren Millimetern Länge erhalten. Deren Längsstreifung ist nur eine optische Täuschung, denn wenn die Kapillare um ihre Achse rotiert, behalten die geraden parallelen Striche ihre Lage unverändert bei, wie wenn sie die Projektionen zylindrischer Flächen wären, deren Querschnitte die Kreise in Fig. 27 sind. Bringt man aber den Tropfen in schiefe Lage, so verwandeln sich diese Kreise in eine zusammenhängende Spirale. Öfters zeigen sich auch verschlungene Fäden im Zentrum (Fig. 29), welche beim Drehen des Tropfens ihre Form ändern und mit den aufbrechenden Kreisen in Verbindung treten.

Die Fig. 30 stellt eine Art Übergang zwischen den Spiraltropfen und denjenigen mit konzentrischen Blasen dar. Der Tropfen ist im Begriff, in die isotrope Flüssigkeit überzugehen, wie man daran erkennt, daß sich im Innern bereits ein Tropfen der letzteren (ähnlich einer Luftblase) gebildet hat. Würde man abkühlen, so würde dieser Tropfen durch Rückumwandlung in kristallinisch-flüssige Substanz wieder verschwinden. Umgekehrt würde er beim Erwärmen sich vergrößern, und, sobald er die Oberfläche des Kristalltropfens erreicht, von diesem ausgestoßen werden.

Fig. 31 stellt die Kuppe einer Säule kristallinischer Flüssigkeit in einer Kapillarröhre von 0,6 mm dar. Da eine erhebliche Menge Kolophonium beigemischt ist, ist die Struktur verwickelt und entspricht der Kombination eines Schichtkristalltropfens in I. Hauptlage mit einem solchen in II. Hauptlage. Beim Drehen der Kapillare würden sich die Fäden und Schlieren in der beschriebenen Weise verändern.

Fig. 32 zeigt ebenfalls eine derartige kristallinisch-flüssige Säule mit weniger Kolophoniumzusatz. Sie scheint aus hutförmigen Schichten zu bestehen, welche bei Rotation der Röhre um ihre Achse je nach dem Sinn der Drehung sich nach oben oder unten verschieben, wie dies bereits bei Fig. 24 erwähnt wurde. Fig. 33 ist die Photographie des Endes einer 0,8 mm dicken Säule kristallinischer Flüssigkeit mit mehr Kolophonium. Die Fäden erscheinen an einzelnen Stellen verdreht. Mit dem Studium solcher Komplikationen bin ich noch beschäftigt.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß die Tropfen auch bei seitlicher Beleuchtung mit intensivem Licht untersucht wurden, also in dunklem Gesichtsfelde, wobei das eine (das gelbe) der

durch Doppelbrechung entstandenen Strahlenbündel einen Brennpunkt in der Nähe der gegenüberliegenden Oberfläche erzeugt. Während in solchem Falle die halbisotropen flüssigen Kristalle des Paraazoxybenzoesäureesters ebenso dunkel bleiben wie die Lösung, aus welcher sie sich ausscheiden, bleibt bei den Kristalltropfen nur die Lösung dunkel, die Tropfen selbst erscheinen diffus erleuchtet, d. h. sie zeigen das Tyndallphänomen. Da der Unterschied beider Kristallsorten darin beruht, daß bei ersteren wenigstens die Hauptachsen der Moleküle parallel sind, dürfte der Grund der Erscheinung wohl in der abweichenden Stellung der Molekülachsen zu suchen sein[1]). Anscheinend tritt das Tyndallphänomen um so stärker auf, je mehr durch fremde Zusätze die Struktur gestört wird.

Sehr störend wird das Tyndallphänomen bei Projektion der Kristalltropfen im magnetischen Felde zwischen gekreuzten Nicols. Größere zusammenhängende flüssig-kristallinische Massen bestehen aus zahlreichen, durch unsichtbare Scheidewände getrennten Individuen, wie man besonders im rotierenden Kapillarrohr erkennt, speziell im polarisierten Licht. Diese Flächen stehen glockenartig über den Randkurven der „Felder" von den begrenzenden Glasflächen oder erstrecken sich röhrenförmig von einer solchen Randkurve zur korrespondierenden an der gegenüberliegenden Wand. Die Fäden mit oder ohne Höfe verlaufen natürlich im Innern des von einer solchen Fläche abgeschlossenen Raumes und endigen meist an zwei Punkten derselben Kurve oder zweier korrespondierender Randkurven. Im ersteren Fall pflegen sie sich unter Verkürzung des Fadens zu nähern und mit diesem zu verschwinden, d. h. die Wirbelstruktur ist eine unbeständige und wird allmählich durch eine mehr homogene verdrängt. Im magnetischen Felde stellen sich die Grenzflächen senkrecht und nehmen alle Fäden auf, so daß die Randkurven mit Kernpunkten besetzt erscheinen[2]). Mit fortschreitender Einstellung der Molekülachsen in die Kraftlinienrichtung, d. h. mit zunehmender Feldintensität verschwinden aber naturgemäß die Grenzflächen und mit ihnen die Kernpunkte immer mehr, bis schließlich homogene Massen entstehen, die aber infolge des Tyndalleffekts zwischen gekreuzten Nicols erleuchtet erscheinen.

Faßt man eine kristallinische Flüssigkeit ohne Bezugnahme auf die Molekulartheorie lediglich als eine anisotrope Flüssigkeit auf, so müßten sich bei mechanischer Deformation, z. B. Torsion um eine Achse[1]), die Elementarparallelepipede, in welche dieselbe zerlegt werden kann, zu dünnen Bändern ausstrecken, welche sich auf die Achse aufwickeln. Denkt man sich aus der so deformierten Flüssigkeit ein Elementarparallelepiped gleicher Größe wie das ursprüngliche ausgeschnitten, so wird dasselbe, da es aus verschieden orientierten Schichten besteht, ganz andere Eigenschaften zeigen als das umgeänderte. Dies steht in Widerspruch zu den Beobachtungen, welchen zufolge die Eigenschaften der flüssigen Kristalle bei Deformation (infolge der spontanen Homöotropie) im wesentlichen ungeändert bleiben. Man müßte also Kräfte an den Oberflächen der Elementarparallelepipede angebracht denken, welche während der Deformation Gleichrichtung der Elemente bewirken. Die Rechnung muß zu dem Ergebnis führen, daß Übereinstimmung mit den Beobachtungen nur dann zu erlangen ist, wenn diesen Raumdifferentialen eine ganz bestimmte Größe, nämlich die der Moleküle zugeschrieben wird. Man könnte also im Prinzip, ausgehend von der Annahme kontinuierlicher Materie, auf Grund des Verhaltens flüssiger Kristalle die Dimensionen der Moleküle und deren Kraftwirkungen berechnen.

1) A. Cohn, Zeitschr. f. Elektrochemie 1909, S. 652, beobachtete das Tyndallphänomen auch bei reinen klaren Zuckerlösungen, man kann also hieraus nicht etwa schließen, die Kristalltropfen seien trübe Massen.

2) Siehe O. Lehmann, Flüssige Kristalle 1904, Taf. **36**, Fig. 1 u. 4; **37**, Fig. 1, 4, 5, 6 u. 9. Auch hierüber soll später (in den Sitzb. d. Heidelb. Akad.) ausführlicher berichtet werden.

1) Siehe O. Lehmann, Archives des sciences phys. et nat. Genève **28**, 205, 1909.

Karlsruhe, den 4. April 1911.

(Eingegangen 8. April 1911.)

Einfluß eines magnetischen Kraftfeldes auf kristallinisch-flüssige Substanzen.

Von Gerhard Vieth.

O. Lehmann[1]) sowohl wie E. Bose[2]) haben das Verhalten kr.-fl. Substanzen im Magnetfelde untersucht und haben bei verschiedenen Substanzen Klärung von trüben Phasen gefunden. Ich habe meinerseits bei Untersuchungen an Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester und Äthoxybenzalamino-α-Äthylzimtsäureäthylester, die mir in dankenswerter Weise durch Herrn Prof. Dr. Vorländer zur Verfügung gestellt wurden, Klärung der trüben Phase gefunden, und zwar beobachtete ich zwischen planparallelen Glasplatten bei einer Schichtdicke von 0,03 mm.

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, S. 75.

2) E. Bose, diese Zeitschr. **9**, 708, 1908; **10**, 230, 1909; **12**, 60, 1911.

Interessanter aber sind Einflüsse der Kraftlinien, die sich beim Wachstum der einzelnen Phasen geltend machen. Zur Verwendung kam ein starker Elektromagnet, der einen möglichst guten Kraftlinienschluß besaß und bei 10 A ungefähr ein Feld von 14000 Gauß hatte[1]). Durch die Einwirkung dieses kräftigen Feldes zeigte sich beim Methylester eine sehr auffällige Beschleunigung des Wachstums der ersten kr.-fl. Phase. Schaltete man während des Wachstums der Phase das Kraftfeld einige Male ein und aus, so war auch nachträglich noch sichtbar, welcher Teil ohne Einwirkung des Feldes und welcher mit dessen Einwirkung gewachsen war. Es zeigten sich, analog wie der Rand der Phase gewachsen war, körnige Absätze und klare Streifen. Die klaren Streifen wuchsen unter Einwirkung des Magnetismus.

Im polarisierten Licht wächst die erste kr.-fl. Phase nicht in scharfer Randbegrenzung, sondern die Grenze verläuft in mehreren dunklen und hellen Streifen von abnehmender Intensität. Unter Einwirkung des Magnetfeldes ist diese Grenze ganz scharf gezeichnet.

Beim Äthylester ist ebenfalls der Einfluß der Kraftlinien auf die Geschwindigkeit des Wachstums der ersten kr.-fl. Phase in demselben Sinne wie beim Methylester bemerkbar, jedoch nicht so auffällig. Ohne Kraftfeld bildet sich die erste kr.-fl. Phase grobkörnig aus. Diese Körnung verschwindet beim Einschalten des Feldes momentan, während sie sich ohne Feld bis zum Eintritt der zweiten kr.-fl. Phase hält.

Im Gegensatz zu der ersten Substanz ist bei dieser ein Unterschied im Verlauf der Wachstumsgrenze mit oder ohne Kraftfeld nicht zu beobachten.

Tiefer in das Wesen dieser interessanten Erscheinung einzudringen, wäre nur möglich gewesen, wenn man die Wirkung des Magnetismus bei starker Vergrößerung hätte beobachten können. Bei der Konstruktion des benutzten Magneten war eine derartige Untersuchung unausführbar.

Vom Standpunkte der von Bose aufgestellten Schwarmtheorie findet die Erscheinung der Wachstumsbeschleunigung der trüben kr.-fl. Phase eine zwanglose Erklärung. Bose ist bekanntlich der Ansicht, daß schon in der trüben Phase einzelne Schwärme von parallel gerichteten Molekülen vorhanden sind. Die Wärmebewegung ist aber noch zu groß, als daß es zu einer allgemeinen Parallelrichtung käme. Diese wird erst erreicht in der klaren kr.-fl. Phase.

Bose stellt weiterhin die Frage auf, welche Bedingungen einer besseren Ausbildung der Schwarmzustände günstig sein würden, und kommt zu dem Resultat, daß „ein Sinken der Temperatur und damit eine Abnahme der fortschreitenden und drehenden Bewegung der Moleküle eine Vergrößerung der Einzelschwärme ermöglichen".

Meine Versuche ergeben nun, daß die magnetische Richtkraft ebenfalls eine Vergrößerung der Einzelschwärme herbeiführt, die sich durch ein schnelleres Wachstum der ersten Phase bemerkbar macht. Unter dem Einfluß des magnetischen Feldes wird den langgestreckten Molekülen gleichsam eine Richtung angegeben, in der sie sich lagern können, und auf diese Weise wird eine schnellere Ausbildung der Phase erreicht.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden unter Leitung des Herrn Geh. Regierungsrates Prof. Dr. E. Dorn im Physikalischen Institut der Universität angestellt.

Halle a. S., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 27. April 1911.)

1) cf. G. Vieth, Dissertation, Halle 1910.

Über die Erklärung der Naturgesetze auf statistisch-mechanischer Grundlage.

Von J. D. van der Waals jr.

Die Frage, ob die statistische Mechanik eine befriedigende Erklärung der Naturgesetze geben kann, ist schon öfters erörtert. Doch ist es vielleicht nicht überflüssig, noch einmal zu versuchen, die Sache möglichst klarzustellen. Um eine richtige Einsicht in die Lösung der Frage zu bekommen, ist es notwendig, sich die Methoden und Prinzipien der Wahrscheinlichkeitsrechnung deutlich vor Augen zu halten. Ich meine namentlich die folgenden Prinzipien.

I. Wenn ein Ereignis, das verschiedene Resultate ergeben kann, sehr oft geschieht, z. B. wenn eine Roulette, von der man a priori überzeugt ist, daß sie mit gleicher Wahrscheinlichkeit rot oder schwarz ergeben wird, sehr oft gedreht wird, so kann man aus einer gewissen Serie der Ergebnisse, welche man beobachtet, nie etwas ableiten für die Resultate der Spiele, welche der beobachteten Serie vorhergehen oder auf sie folgen.

II. Gleicherweise: Wenn eine Distribution im Raume durch Wahrscheinlichkeitsregeln bestimmt ist, z. B. wenn man eine Menge von Punkten auf einer Fläche ausgebreitet hat, wobei man a priori überzeugt ist, daß jede Stelle für jeden Punkt gleich wahrscheinlich ist, dann werden die Lagen der Punkte innerhalb eines bestimmten Gebietes, welche wir beobachten, uns nichts lehren können über die Lagen der

Punkte in anderen Gebieten, selbst nicht über diejenigen, welche dem untersuchten Gebiete am nächsten liegen.

III. Nur wenn wir aus der wahrgenommenen Serie oder aus dem untersuchten Gebiete schließen, daß wir die Wahrscheinlichkeit a priori unrichtig abgeschätzt hatten, und daß z. B. die Punkte auf der Fläche nach einer gewissen Regel angeordnet worden sind, würden wir aus den beobachteten Ereignissen eine Schlußfolgerung über die noch nicht beobachteten ableiten können. Um zu untersuchen, ob wir zu einem derartigen Schlusse berechtigt sind, muß bekanntlich die Bayessche Regel herangezogen werden.

Denken wir uns nun, daß wir ein System, das wir vorher niemals beobachtet haben, zum Objekt für unsere Beobachtungen machen. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung lehrt, daß wir erwarten müssen, daß wir es in dem wahrscheinlichsten Zustande finden werden, d. h. daß die Entropie maximal sein wird[1]), und daß das System im Gleichgewicht ist. Öfters aber finden wir es nicht im Gleichgewicht. Wir haben Ursache uns darüber zu wundern, ebenso wie wir uns wundern würden, wenn wir beim Roulette-Spiel tausendmal hintereinander „rot" beobachteten. Man sagt bisweilen, daß dem nicht so ist, daß, wenn die Entropie maximal wäre, wir nicht leben und also überhaupt nicht beobachten könnten. Daß wir leben sagt also, daß die Entropie nicht maximal ist, daß wir innerhalb eines Teiles des Weltalls leben, wo jetzt eine erhebliche Abweichung von dem wahrscheinlichsten Zustande besteht, so daß wir keine Ursache haben zu erwarten, bei einer willkürlichen Beobachtung den wahrscheinlichsten Zustand zu finden. Dem zweiten oben zitierten Wahrscheinlichkeitsprinzipe zufolge aber, ist diese Betrachtung nicht zutreffend. Die Beobachtungen an unserem eigenen Körper und an anderen Systemen angestellt, sagen nichts aus über noch nicht beobachtete Systeme.

Wichtiger ist die Frage: Wenn wir nun bei einer ersten Beobachtung an einem Systeme sehen, daß die Entropie nicht maximal ist, welche Veränderungen müssen wir dann erwarten, die in dem System eintreten werden? Der Wahrscheinlichkeitsrechnung zufolge werden wir erwarten, daß die Entropie zunehmen wird. Das ist auch dasjenige, was wir immer beobachten. In dieser Hinsicht stimmt das Ergebnis der Wahrscheinlichkeitsrechnung also ganz mit den empirischen Naturgesetzen überein.

1) Die Relation zwischen Wahrscheinlichkeit und Entropie, wie sie aus den Betrachtungen von Boltzmann und von Gibbs folgt, werde ich hier als bekannt voraussetzen.

Weniger einfach liegt die Sache, wenn wir nach dem Zustande während der Zeit fragen, welche der ersten Beobachtung vorhergeht. Jeder Physiker wird überzeugt sein, daß auch während dieser Zeit die Entropie zugenommen habe, und daß sie daher anfänglich noch mehr von dem maximalen Werte entfernt gewesen sei. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung aber fordert bekanntlich, daß wir das Umgekehrte erwarten. Schon die Umkehrbarkeit der Bewegung zeigt, daß wir für gleiche Zeitabschnitte vor und nach dem Augenblicke, in welchem wir unsere Beobachtung ausgeführt haben, denselben Zustand erwarten müssen. Man sagt wohl bisweilen, daß unsere Beobachtungen zeigen, daß wir in einer Periode leben, in welcher die Entropie zunimmt, aber das kann auch hier keine Lösung der Schwierigkeit sein. Den beiden Prinzipien I und II zufolge lehren die Beobachtungen, in gewissen Zeiten an gewissen Systemen angestellt, nichts über Beobachtungen in anderen Zeiten und an anderen Systemen.

So sehen wir, daß die Wahrscheinlichkeitsrechnung die Naturgesetze, wie sie sich in unseren Beobachtungen zeigen, befriedigend erklärt. Daß sie aber strittig ist mit dem Postulate, daß in Zeiten, welche unserer ersten Beobachtung an einem gewissen Systeme vorhergehen, dieselben Naturgesetze gültig gewesen sind; sie würde fordern, daß die Prozesse damals so geschehen sind, daß die Entropie abnahm.

Es ist natürlich unmöglich, das oben genannte Postulat aufzugeben. Nur sehr ungern aber wird der Physiker auf die Benutzung kinetischer und statistischer Methoden Verzicht leisten, welche sich in so vielen Fällen als zutreffend erwiesen haben. Es ist aber auch sehr gut möglich, die beiden miteinander verträglich zu machen, wenn man das sub III Gesagte in Betracht zieht. Ich habe das einmal[1]) durch folgendes Beispiel beleuchtet.

Man denke sich ein Zimmer, von welchem man weiß, daß es in vier Tagen nicht geöffnet worden ist. Was vorher geschehen ist, weiß man nicht. Man öffnet es und findet es gefüllt mit einer Mischung von Luft und Leuchtgas. Die Mischung ist aber nicht homogen; in der oberen Hälfte findet man sie reicher an Leuchtgas und das in höherem Maße, als dem Gleichgewichtszustande unter Einfluß der Schwere entsprechen würde. Gefragt wird: Wie ist dieser Zustand entstanden, wie ist z. B. der Zustand vor vier Tagen gewesen?

Jeder Physiker wird sagen: Vier Tage vor-

1) Tijdschrift voor Wijsbegeerte, 1911.

her war die Mischung noch weniger homogen; der Raum ist nicht mit einer homogenen Mischung, sondern teilweise mit Luft, teilweise mit Leuchtgas gefüllt worden. Ein konsequenter Anhänger der Boltzmannschen Wahrscheinlichkeitslehre aber würde sagen müssen: Vor vier Tagen ist wahrscheinlich die Mischung mehr homogen gewesen. Eine noch größere Inhomogenität, wie die jetzt beobachtete ist höchstunwahrscheinlich.

In diesem Beispiele ist es leicht zu sehen, wie man die beiden Meinungen miteinander in Übereinstimmung bringen kann. Man kann sagen: der beobachtete Zustand kann in verschiedener Weise zustande gekommen sein, 1. durch Zufall, wenn eine homogene Mischung im Raume bestanden hat, und die Gase sich spontan entmischt haben, 2. durch Absicht, wenn die Gase getrennt in den Raum eingeführt worden sind und noch nicht die Zeit gehabt haben, sich vollständig zu mischen. Auch wenn man a priori die Wahrscheinlichkeit einer absichtlich getrennten Füllung nur auf 10^{-6} abschätzen würde, würde die Bayessche Regel ergeben, daß man a posteriori die Wahrscheinlichkeit auf „Absicht" fast auf eins, diejenige aber auf „Zufall" fast auf Null abschätzen müsse. Nur wenn man auf Grund dieser Überlegung schließt, daß wahrscheinlich „Absicht" stattgefunden hat, ist man berechtigt anzunehmen, daß auch in der Zeit, welche den Beobachtungen vorherging, Zunahme der Entropie stattgefunden hat.

Und dasselbe gilt im allgemeinen in der Physik. Nur wenn man für jedes System a priori die Möglichkeit annimmt, daß es von einem geordneten Anfangszustande (d. h. von einem Zustande, wo die Entropie von dem maximalen Werte verschieden ist) ausgegangen ist, und die Wahrscheinlichkeit eines solchen Anfangszustandes a priori so groß wählt, daß sie für alle Nicht-Gleichgewichtzustände a posteriori (nach Anwendung der Bayesschen Regel) fast eins wird, ist man berechtigt, die kontinuierliche Geltung des Satzes, daß die Entropie zunimmt, anzunehmen. Der geordnete Zustand ist dann nicht durch Zufall, sondern durch Absicht (durch ein ordnendes Prinzip, oder wie man es sonst nennen will) entstanden. Wie man sich das ordnende Prinzip zu denken hat, ist natürlich nicht physikalisch zu erklären. Selbst nicht, ob man sich die ganze Welt von einen gleichzeitig bestehenden Anfangszustand ausgegangen denken muß, oder ob das „Prinzip" auf verschiedene Systeme in verschiedenen Zeiten gewirkt hat. Nur glaube ich gezeigt zu haben, daß es ohne die Annahme eines solchen Prinzips unmöglich ist, die Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen mit der kontinuierlichen Geltung des Entropieprinzips in Einklang zu bringen.

(Eingegangen 23. April 1911.)

Über das spektrophotometrische Verschiebungsgesetz.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von S. Pokrowsky.

Bezeichnen wir mit $J_\lambda d\lambda$ die photometrische Helligkeit irgendeines Spektrumteils zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$. Die Größe $J_\lambda d\lambda$ ist durch zwei Faktoren bedingt:

1. Durch die Menge der diesem Spektrumteil zukommenden Strahlenenergie $e_\lambda d\lambda$;
2. durch eine besondere spezifische Sensibilität des Auges zu Reizungen von bestimmter Periode, die sich mit der Änderung derselben verändert, ferner auch von e_λ abhängt und gewöhnlich als Verhältnis

$$\frac{J_\lambda}{e_\lambda} = \varphi(\lambda, \lambda_0, e_\lambda)$$

bestimmt wird, wo λ_0 dem Gebiet der größten Sensibilität des Auges bei gegebener Helligkeit entspricht.

Das Vorhandensein der Größe e_λ in dieser Funktion, die wir von nun an Funktion der chromatischen Sensibilität des Auges nennen werden, ist durch besondere Eigenschaften des Auges hervorgerufen, welche unter dem gemeinsamen Namen der Erscheinung Purkinjes zusammengefaßt und dadurch charakterisiert werden, daß bei ein und derselben Veränderung der, den verschiedenen Spektrumteilen zukommenden Energie den längeren Wellen größere Veränderungen der photometrischen Helligkeit entsprechen, als den kürzeren. Aus den Untersuchungen von A. König[1]) stellt es sich heraus, daß die Erscheinung Purkinjes auf die spektrophotometrischen Messungen nur in einem bestimmten Zwischenraume der Helligkeitsgrade einen bemerkbaren Einfluß ausübt, nämlich von der Helligkeit, die ein mit Magnesiumoxyd bedeckter Lichtschirm, der durch eine Blende von 1 qmm betrachtet wird, beim Lichte von 1,5 $\frac{\text{Hefner}}{\text{Meter}}$ aufweist bis zur Helligkeit desselben Lichtschirms hinauf, der von 1560 $\frac{\text{Hefner}}{\text{Meter}}$ beleuchtet wird. Außerhalb dieser Grenzen ist der Einfluß der Purkinjeschen Erscheinung nicht wahrnehmbar und folglich kann man annähernd

1) Beiträge zur Psychologie und Physiologie d. Sinnesorgane. H. v. Helmholtz' Festgruß, 1891.

$$\varphi(\lambda, \lambda_0, e_\lambda) = \varphi(\lambda, \lambda_0) = \varphi = \frac{J_\lambda}{e_\lambda} \qquad (1)$$

setzen.

Diese Gleichung ist desto genauer, je weiter wir von den oben angegebenen Grenzen entfernt sind.

Das von mir hergeleitete Gesetz könnte man analog dem Gesetz der spektrobolometrischen Verschiebung Wiens Gesetz der spektrophotometrischen Verschiebung nennen. Beide Gesetze können in Form folgender Differentialgleichungen dargestellt werden.

Gesetz der spektrobolometrischen Verschiebung:

$$\frac{de_\lambda}{d\lambda} = 0. \qquad (2)$$

Gesetz der spektrophotometrischen Verschiebung:

$$\frac{dJ_\lambda}{d\lambda} = 0. \qquad (3)$$

Beide Gesetze verbinden die Temperatur des strahlenden Körpers mit der Lage des bolometrischen und photometrischen Maximums in seinem normalen Spektrum. Die Anwendbarkeit der Gleichung (3) ist auf das sichtbare Spektrumgebiet beschränkt.

Für den schwarzen Körper gibt die Gleichung (2) mit Hilfe der Formel von Wien-Planck

$$\vartheta\lambda_{\text{m. b.}} = \text{const.}$$

Indes ist zur Lösung der Gleichung (3)

$$\frac{dJ_\lambda}{d\lambda} = \frac{d(e_\lambda \varphi)}{d\lambda} = 0$$

die vorherige Kenntnis der Funktion φ erforderlich. Gegenwärtig sind zwei Formen dieser Funktion vorgeschlagen: die eine ist auf analytischem Wege von Prof. D. A. Goldhammer[1]) vom Gesetz der integralen photometrischen Helligkeit von Ewald Rasch abgeleitet; die andere ist induktiv nach Analogie von P. G. Nutting[2]) erhalten. Die Goldhammersche Formel, die mit den gegenwärtig existierenden nicht zahlreichen experimentellen Untersuchungen der chromatischen Sensibilität des Auges gut übereinstimmt, hat folgende Form:

$$\varphi = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} e^{1-\frac{\lambda_0}{\lambda}}\right)^{n-4}, \qquad (4)$$

wo n ein gewisser von λ_0 abhängiger und offenbar für jedes einzelne Auge individueller Parameter ist. Die Kurven der chromatischen Sensibilität des Auges, die man aus den Angaben von Langley und A. König erhält, haben eine Form, die der Kurve, welche das Gesetz der Fehlerverteilung in der Wahrscheinlichkeitstheorie ausdrückt, sehr nahe kommt. Davon geleitet, gibt P. G. Nutting der Funktion φ folgende, die Eigenschaften eines mittleren Auges charakterisierende Form:

$$\varphi = Ce^{-\alpha(\lambda-\lambda_0)^2}, \qquad (5)$$

wo $C = \text{const}$, α auch ein gewisser Parameter, der von Helligkeit und, scheinbar, von Besonderheiten des Auges abhängt. Für schwache Helligkeiten, die sich der Schwelle nähern,

$$\alpha = \pi, 4, 5; \quad \text{bei } \lambda_0 = 5{,}1 \ (0{,}51\,\mu).$$

Für große Helligkeiten

$$\alpha = 2; \quad \text{bei } \lambda_0 = 5{,}6 \ (0{,}56\,\mu).$$

Setzen wir die Ausdrücke (4) und (5) in die Gleichung (3) ein und lösen sie hinsichtlich ϑ, so erhalten wir für den schwarzen Körper folgende zwei Gleichungen, welche die Temperatur mit der Lage des photometrischen Maximums in seinem normalen Spektrum verbinden:

$$\vartheta = \frac{C}{(n+1)\lambda_{\text{max. phot.}} - (n-4)\lambda_0} \qquad (6)$$

$$\vartheta = \frac{C}{2\alpha(\lambda_{\text{m. ph.}} - \lambda_0)\lambda^2_{\text{m. ph.}} + 5\lambda_{\text{m. ph.}}}. \qquad (7)$$

Diese Gleichungen entsprechen tatsächlich dem Maximalwert $J_\lambda\, d\lambda$ im Spektrum, denn bei

$$\lambda = \frac{(n-4)\lambda_0 + \frac{C}{\vartheta}}{n+1}$$

$$\frac{d^2 J_\lambda}{d\lambda^2} < 0.$$

Bei $n = 2(2 + \alpha\lambda^2_{\text{m. ph.}})$ fallen beide Gleichungen zusammen. Daraus folgt, daß der unbestimmte Parameter n der Formel des Prof. D. A. Goldhammer außerdem auch noch eine Funktion von $\lambda_{\text{m. ph.}}$ sein muß. Bis jetzt sind zur Klarstellung der Beziehungen zwischen der Temperatur des schwarzen Körpers und der Lage des photometrischen Maximums in seinem Spektrum keine speziellen Untersuchungen gemacht worden. Doch weisen alle bis jetzt existierenden Angaben darauf hin, daß es im allgemeinen in den Spektren der irdischen Lichtquellen und der Sterne nur ein einziges photometrisches Maximum gibt und daß infolgedessen die Gleichung (7), die hinsichtlich $\lambda_{\text{m. ph.}}$ dritten Grades ist, nur eine reelle positive Wurzel haben muß. Gibt man dieser Gleichung die gewöhnliche Form einer Gleichung dritten Grades, d. h. schreibt sie in Form

$$\lambda^3_{\text{m. ph.}} + a\lambda^2_{\text{m. ph.}} + b\lambda_{\text{m. ph.}} + c = 0,$$

wo $a = -\lambda_0$; $b = \frac{5}{2\alpha}$; $c = -\frac{C}{2\alpha\vartheta}$, so ist bekanntlich die Bedingung, welche die Existenz nur einer reellen positiven Wurzel bestimmt:

1) D. A. Goldhammer, Ann. d. Phys. **16**, 621, 1905.
2) P. G. Nutting, Phys. Review **24**, S. 202, 1907.

$$\frac{q^2}{4}+\frac{p^3}{27}>0, \qquad (8)$$

wo $p=b-\frac{a^2}{3}$; $q=c-\frac{ab}{3}+\frac{2a^3}{27}$.

Die Ungleichung (8) gibt die untere Grenze für den Wert des Parameters α in Abhängigkeit von λ_0 und der Temperatur ϑ des schwarzen Körpers.

Die Gleichungen (6) und (7) können zur Lösung der umgekehrten Aufgabe dienen: zur Untersuchung der Abhängigkeit der Parameter n und a von der Helligkeit, wenn man spektrophotometrische Beobachtungen erst bei ein und derselben Temperatur des schwarzen Körpers, aber bei verschiedenen Helligkeiten, dann aber bei verschiedenen Temperaturen und bei ein derselben Helligkeit irgendeines Spektrumteils macht; dabei gibt jede Kurve der photometrischen Helligkeit des Spektrums ein entsprechendes $\lambda_{m.ph.}$; der Vergleich dieser Kurve mit der Kurve der Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers gestattet λ_0 (als λ, welches dem Maximum der Funktion φ entspricht) zu berechnen; die Temperatur des schwarzen Körpers aber wird von vornherein gegeben sein. Alle diese Daten gestatten, die Werte der Parameter n und α für jeden Helligkeitsgrad zu bestimmen und geben auf diese Weise die Möglichkeit, an die Untersuchung der Funktionen der chromatischen Sensibilität des Auges, die von Prof. D. A. Goldhammer und P. G. Nutting vorgeschlagen worden sind, von einer anderen Seite, als wie es gewöhnlich getan wird, zu schreiten.

Zum Schluß will ich darauf hinweisen, welche Bedeutung das Studium der Energieverteilung in Spektren des von dem Monde und den Planeten erhaltenen diffusen Lichtes für die Astrophysik haben kann. Diese Spektren mit den Spektren diffusen Lichtes, die wir von verschiedenen Gesteinsarten auf der Erdoberfläche erhalten, vergleichend, werden wir vielleicht imstande sein, irgendwelche Schlüsse hinsichtlich der Zusammensetzung der äußeren reflektierenden Schichten der Planeten- und Mondoberfläche zu ziehen.

St. Petersburg, Physikalisches Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts.

(Eingegangen 5. Mai 1911.)

Das neuerbaute physikalische Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule in Berlin [1].

Von R. Börnstein.

Mit 2 Tafeln (IX u. X).

Nachdem unser neues Institut nunmehr in allen seinen Teilen baulich vollendet und in Gebrauch genommen ist, dürfte eine kurze Beschreibung für manchen Leser dieser Zeitschrift von Interesse sein. Das Institut ist aus der physikalischen Sammlung der früheren Landwirtschaftlichen Akademie Proskau entstanden, an welcher 1866 ein Lehrstuhl für Physik errichtet, mit den zur Anschaffung von Apparaten erforderlichen Mitteln ausgestattet und durch C. Pape besetzt wurde. Als dessen Nachfolger übernahm 1878 der Verfasser dieser Zeilen die dortige Professur und wurde 1881 an die hiesige Hochschule versetzt unter gleichzeitiger Übertragung der in Proskau vorhandenen Apparate an die Berliner Anstalt. Nachdem dann durch lange Jahre das Physikalische Institut in überaus bescheidenen Räumen bestanden hatte, wurden ihm durch den jetzt bezogenen Neubau die großen und schönen Räumlichkeiten zugewiesen, von welchen ein Teil bereits 1908, der Rest und insbesondere der Hörsaal mit seiner nächsten Umgebung 1910 in Gebrauch genommen werden konnten. In unmittelbarer Nähe des an der Invalidenstraße gelegenen und seit 1881 in Gebrauch befindlichen Hauptgebäudes der Hochschule lag ein nur wenig bebautes und ausreichend großes Hinterland, welches, an keine Straßenfront grenzend und darum für Laboratorienzwecke besonders geeignet, durch rechtzeitigen Ankauf für die notwendig gewordene Erweiterung der Hochschule gewonnen wurde. Insbesondere sollte für das tierphysiologische und das physikalische Institut neue Unterkunft geschaffen werden, und daher wurde zunächst den beteiligten Leitern, Professor Zuntz und dem Verfasser, sowie den bauleitenden Architekten Gelegenheit zum Studium ähnlicher, bereits vollendeter Anstalten gegeben. Außer zahlreichen wissenschaftlichen Bauwerken Berlins wurden die entsprechenden Anstalten in Breslau, Budapest, Wien, Leipzig und Göttingen besichtigt, und die dortigen Erfahrungen fanden sorgfältige Beachtung bei den zahlreichen Beratungen, durch welche der Plan unseres Neubaues festgestellt wurde. Der zuerst ausgeführte Bauteil I (vgl. Grundriß Taf. IX und X) begrenzt die Ostseite des Hofes, und von ihm gehen drei Seitenflügel nach außen (Osten) aus; er enthält hauptsächlich Arbeits-

1) Instituts-Neubauten Nr. VII (Nr. VI: diese Zeitschr. 7, 401, 1906).

räume und nur zwei Hörsäle von 200 und 70 Plätzen, während der Bauteil II denselben nördlichen Hof nach Süden hin begrenzt, andererseits eine gegen den noch weiter südlich liegenden Haupthof gerichtete Front hat und neben kleineren Räumen zwei übereinander liegende große Hörsäle enthält. Mit Ausnahme einiger für physikalische Messungen bestimmter Kellerräume sind alle Arbeitszimmer des Keller-, Erd- und ersten Obergeschosses dem tierphysiologischen Institut zugewiesen, außerdem der am

gaben des Professor S. Exner erbauten Hörsaal des Wiener physiologischen Instituts nachgebildet, hat aufsteigende Sitzreihen in zwei Geschossen und darüber eine schräge Decke, welche wiederum den Boden für die aufsteigenden Sitzreihen des oberen Hörsaals bildet. Ganz besonders sorgfältig ist die Lufterneuerung behandelt, weil ja den in zwei Schichten untergebrachten Hörern der untere Saal weniger Luftraum für die Person bietet, als es bei der sonst üblichen Bauart zu sein pflegt. Der obere größere Hörsaal (Fig. 4 und 5)

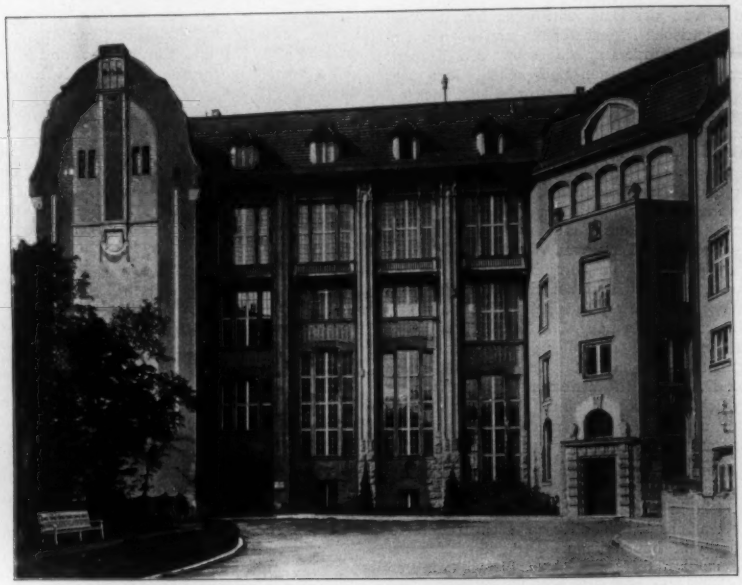


Fig. 1. Hörsaalgebäude. Südansicht vom Haupthof aus.

Nordende des zweiten Stockes liegende Raum für Fischbeobachtungen samt dem daneben befindlichen Stall, während die sonstigen Arbeitsräume des zweiten und dritten Stockwerkes, sowie einige Räume des Dachgeschosses und das über dem großen Hörsaal befindliche flache Dach den Zwecken der Physik und Meteorologie dienen.

Die im Hörsaalgebäude (Fig. 1) befindlichen beiden großen Auditorien liegen übereinander und erstrecken sich durch je zwei Stockwerke. Der untere Saal (Erdgeschoß und erster Oberstock, Fig. 3) ist in manchen Einzelheiten dem nach An-

erstreckt sich durch das zweite und dritte Stockwerk und enthält bei 18 m Breite und 22 m Tiefe 354 Sitzplätze in parabolisch aufsteigenden Reihen, außerdem an den beiden links und rechts (nördlich und südlich) befindlichen Fensterwänden je eine horizontale Galerie, er kann also insgesamt über 400 Hörer fassen. In diesem Raum finden die Vorlesungen über Experimentalphysik statt, an welchen die Studierenden der drei Abteilungen der Landwirtschaftlichen Hochschule (Landwirtschaft, Geodäsie, landwirtschaftlich-technische Gewerbe), ferner der Tierärztlichen Hochschule und zurzeit auch Hörer der Berg-

akademie und der Universität teilnehmen. Außerdem dient der Hörsaal auch als Aula, in der Regel allerdings nur einmal jährlich zur Kaisergeburtstagfeier. Inbetreff der für das Experimentieren erforderlichen Vorrichtungen erwies es sich als recht nützlich, daß während des Baues provisorisch ein anderer Hörsaal benutzt wurde, in welchem alle Einzelheiten vor der endgültigen Herstellung erprobt werden konnten. Ein fester Experimentiertisch von 3,5 m Länge enthält die Zuleitungen für Gas, Wasser, Elektrizität, Preßluft und Vakuum, während je zwei dahinter zwei Projektionsvorhänge von 1,80×3 m Größe, und über diesen die Brüstung einer Empore, welche zum Anbringen herabhängender Pendel oder dgl., sowie bei akademischen Feiern zur Unterbringung der Musiker dient. Die erwähnten Projektionsvorhänge reichen für die Vorlesung in der Regel aus und werden in der Weise benutzt, daß auf dem Experimentiertisch zur Beleuchtung der zu projizierenden Gegenstände kleine, mit 5 oder 10 Amp. brennende Bogenlampen dienen, deren Strahlen gegen die Hörer gerichtet sind und mittels passend auf-

Fig. 2. Banteil I und II vom nördlichen Hof aus.

weitere Tische rechts und links nach Bedarf angeschoben werden können. Behufs Ausführung magnetischer Vorlesungsversuche ist der Experimentiertisch eisenfrei hergestellt, die Zuleitungen für Gas und Wasser aus Kupfer, die Abflußleitungen aus Blei, die Beschläge des Tisches aus Messing. An der Rückwand befinden sich noch einige Auslässe für Gas usw. in einem kiefernen Paneel, welches hinter dem Experimentiertisch zu einer hoch hinaufreichenden Wandbekleidung ausgebildet ist. Diese enthält nebeneinander in pilasterartiger, eichener Umrahmung zwei vertikal verschiebbare Wandtafeln, gestellter Spiegel nach dem Schirm geworfen werden. Damit ist die Anbringung eines Projektionsapparates in den vorderen Sitzreihen und die damit verbundene Unbenutzbarkeit der besten Plätze vermieden. Wird einmal die Projektion größerer Bilder erforderlich, so dient dazu eine hinter den obersten Sitzreihen befindliche Zeißsche große Lampe (Anschaffungskosten 1100 M.) und ein Vorhang von 4×4 m Größe, der nahe unter der Decke aufgerollt ist und nach dem Herablassen die Öffnung der vorgenannten Empore deckt. Während die Verdunkelung im unteren Hörsaal auf mechanischem Wege durch

Kurbeln gehandhabt wird, erwies sich dies durch Einfachheit ausgezeichnete Verfahren im oberen Saal als nicht durchführbar, denn an den rechts und links von den Hörern befindlichen Fensterwänden, welche in halber Höhe durch die Galerie unterbrochen sind, mußten die Fenster und Verdunkelungsflächen in vier Gruppen geteilt werden (rechts, links und oben, unten), welche durch vier gesonderte, im Dachgeschoß untergebrachte Elektromotoren vom Experimentiertisch aus einzeln bewegt werden können (Kosten der Ausführung etwa 10000 M.). Die Saaldecke ist horizontal und eben, sie hängt an den eisernen Dachbindern, und unter ihr ist mit 50 cm Zwischenraum eine 5 cm starke Rabitzdecke gespannt. Der Zwischenraum dient zur Entlüftung und ist durch Rabitzkanäle bis über Dach geführt. Die untere Deckenfläche ist dem Saalgrundriß entsprechend eingeteilt, der ellipsenförmige Spiegel ist mit Stuckputzkammtechnik derartig rauh hergestellt, daß wahrscheinlich hierdurch die ganz ausgezeichnete Akustik des Hörsaals erzeugt würde. In den Brennpunkten des Spiegels sind Bronzekronen mit je 32 Stück 50kerziger Tantallampen angebracht und außerdem auf der Ellipsenperipherie noch 12 bronzene Leuchtkörper mit je drei ebensolchen Lampen; diese Beleuchtung kann in drei Gruppen gesondert sowohl vom Experimentiertisch, wie auch von der an der hinteren Saalseite befindlichen Projektionslampe aus ein- und ausgeschaltet werden. Außerdem ist an den Pfeilern über den seitlichen Galerien noch eine mit Gas gespeiste Notbeleuchtung vorhanden, zur Erhellung des Experimentiertisches und seiner Umgebung einige besonders einzuschaltende Glühlampen, darunter auch eine „Soffitenbeleuchtung" für die Wandtafeln, bestehend aus röhrenförmigen Glühlampen, die nach der Seite der Hörer hin abgeblendet sind und nur die Tafeln bestrahlen. In den Ecken der Decke befinden sich zur Entlüftung dienende perforierte Rosetten, deren eine mit einer Aufhängevorrichtung für das Foucaultsche Pendel verbunden ist. Für die Zuführung frischer Luft durch mehrere in der Wand befindliche Öffnungen ist ein elektrisch betriebener Ventilator vorgesehen, die erforderliche Frischluft wird aus einem im nörd-

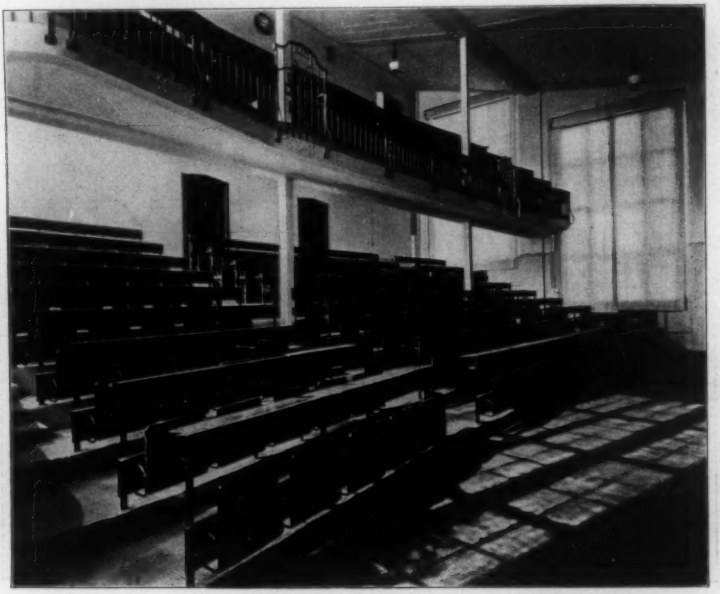


Fig. 3. Hörsaal im Erdgeschoß mit aufsteigender Gallerie.

lichen Hof stehenden überdachten Drahtnetz-Häuschen (in Fig. 2 sichtbar) unterirdisch nach dem Keller gesaugt und von da in den Hörsaal gepreßt. Zur Erwärmung des ganzen Hauses dient eine Niederdruckdampfheizung mit Rippenkörpern.

Recht umfangreiche Arbeiten verursachte die ausgedehnte Versorgung der Institutsräume mit elektrischen Kraftleitungen, Gas und Wasser. Zur Beleuchtung der Arbeitsräume ist Gasglühlicht verwendet; nur eine kleine Orientierungslampe in jedem Zimmer wird mit elektrischem Strom gespeist, und diese Lampen sind so angebracht, daß man beim Betreten der Zimmer vom Korridor aus sogleich neben der Tür den Einschalter betätigen kann. Ferner befinden sich in allen Zimmern die erforderlichen Steckdosen zur Stromlieferung; sie erhalten elektrische Energie teils von den Berliner Elektrizitätswerken als Gleichstrom (+ oder — 220 V. gegen Null), teils von der im dritten Stockwerk aufgestellten Akkumulatorenbatterie (60 Zellen in mannigfacher Verteilung verwendbar) oder von dem Umformer, welcher sich gleichfalls im dritten Stock befindet und den Gleichstrom der Elektrizitätswerke in Wechselstrom oder Drehstrom umsetzt. Zwischen Akkumulatoren- und Umformerzimmer befindet sich das „Wechselstromlaboratorium" mit den von beiden Seiten hereingeführten Zuleitungen und einem Schaltbrett, von welchem die im Einzelfall gewünschte Stromart in die Arbeitszimmer beider Stockwerke gesendet werden kann, während der Gleichstrom der Elektrizitätswerke direkt in alle Räume geleitet ist. Die Zweckverteilung ist der-

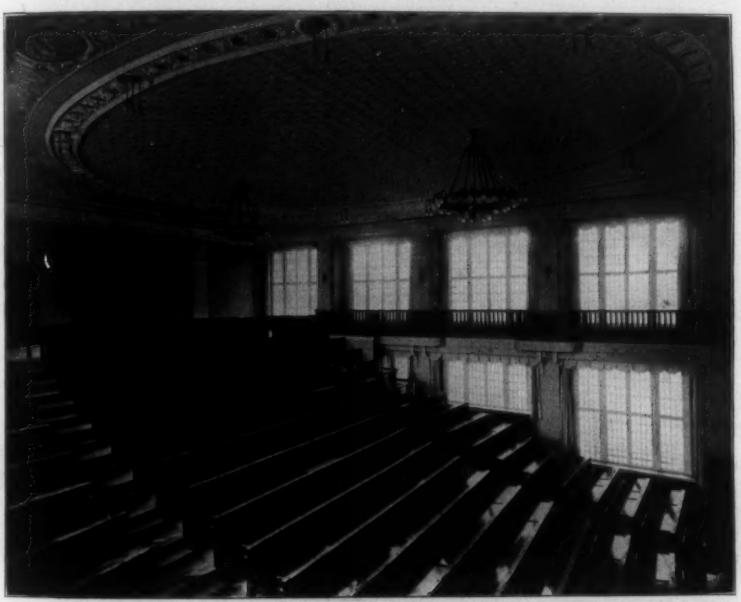


Fig. 4. Großer (oberer) Hörsaal.

artig, daß das untere (zweite) Stockwerk (Taf. IX) für Vorlesung und Unterrichtsübungen bestimmt ist, das obere (dritte, Taf. X) für Meßübungen und wissenschaftliche Arbeiten. Demgemäß schließen sich an den großen Hörsaal zunächst die für Experimentalvorlesungen dienenden Nebenräume. Ein großes Vorbereitungszimmer mit allen erforderlichen Zuleitungen, Verdunkelungsvorrichtung usw. gestattet das Ausprobieren von Versuchen und die Zusammenstellung der in der Vorlesung gebrauchten Aufbauten; hier findet auch das im Semesterbeginn erfahrungsmäßig mit einigem Andrang geschehende Be-

legen der Vorlesung statt (das „Abtestieren" hat man glücklicherweise bei uns abgeschafft). Hinter der Katheder wand ist neben dem Hörsaal noch ein fensterloser Raum vorhanden, von welchem eine Wendeltreppe in die darüber liegende Empore führt. Dieser Raum ist nach Herabschieben der Tafeln und Heraufziehen der Projektionsvorhänge durch zwei große Öffnungen mit dem Hörsaal verbunden, er dient zum Aufbewahren der Projektionslampen mit ihren Widerständen und Kabeln, sowie sonstiger

Fig. 5. Katheder wand im großen Hörsaal.

oft gebrauchter Gegenstände und kann auch zur Aufstellung von Lichtquellen für Vorlesungsversuche u. dgl. benutzt werden; daneben liegt eine vom Korridor zugängliche Dunkelkammer zur raschen Entwickelung von in der Vorlesung aufgenommenen Photographien. An das Vorbereitungszimmer schließen sich das Schreib- und Experimentierzimmer des Institutsleiters und einige Sammlungsräume, zu denen jenseits des Korridors im östlichen Anbau eine „chemische Küche", eine Übungswerkstätte und noch weitere Sammlungszimmer kommen. Die hier untergebrachte Sammlung enthält lediglich Unterrichtsapparate und ist in fünf Zimmern mit zusammen etwa 150 qm Fläche untergebracht, also reichlicher mit Raum bedacht, als sonst wohl üblich. Es finden nämlich in denselben Zimmern auch die Unterrichtsübungen statt, die der Institutsleiter seit 1904 eingerichtet hat und durch welche künftige Physiklehrer und -lehrerinnen mit der Handhabung und Instandhaltung der Demonstrationsapparate, sowie mit der Herstellung einfacher Lehrmittel vertraut gemacht werden sollen. Hierbei werden die Apparate unmittelbar aus den Schränken genommen und auf daneben stehenden Tischen zur Verwendung aufgebaut. Auch die als Abschluß jedes Übungstages stattfindenden wöchentlichen Experimentalvorträge der Studierenden werden meistens in den Sammlungsräumen gehalten, und nur im Falle besonders umfangreicher experimenteller Zurüstungen wird der nördlich neben den Sammlungsräumen liegende kleine Hörsaal benutzt, welcher im übrigen für sonstige Vorlesungen der Hochschule dient. Vielfach wird bei diesen Übungen von den kleinen Projektionslampen zu 5 Amp. Gebrauch gemacht, um die Teil-

nehmer an die einfache Technik des Projizierens zu gewöhnen. Zum Auffangen der Bilder dienen kleine, in den für Optik bestimmten Zimmern angebrachte aufziehbare Vorhänge oder ein tragbarer mit Papier bespannter Holzrahmen auf Fuß oder auch die helle Zimmerwand oder Decke, und meistens sind die Bilder hell genug, um ohne Verdunkelung sichtbar zu sein, so daß die im gleichen Zimmer sonst noch Arbeitenden nicht gestört werden. Indessen haben die meisten

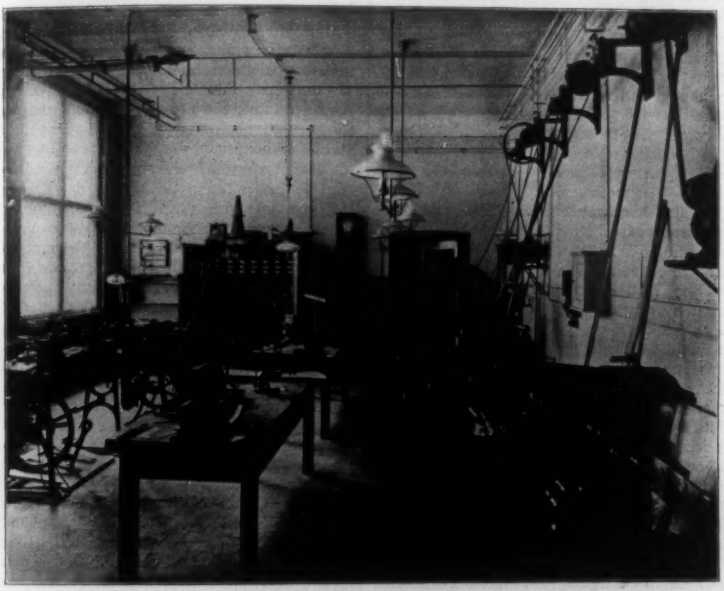


Fig. 6. Mechanische Werkstätte.

Zimmer Verdunkelungsvorrichtung, bestehend aus lichtdichten Gardinen, die sehr rasch durch Schnüre zu- oder weggezogen werden können. Zur weiteren Ausgestaltung der Unterrichtsübungen dient ferner eine neben der Sammlung befindliche Übungswerkstätte, ausgestattet mit allerlei handfesten und zum Teil aus der Mechanikerwerkstätte ausrangierten Geräten und Werkzeugen, in deren Handhabung die Übungsteilnehmer durch den Institutsmechaniker unterwiesen werden können. Die eigentliche Werkstätte (Fig. 6) ist hiervon getrennt und enthält Drehbänke, Bohr-, Hobel-, Fräsmaschine, Kaltsäge, ferner Schmiede, Hobelbank, Bandsäge, galvanoplastische Einrichtung usw. samt den erforderlichen Elektromotoren. Ein Mechaniker mit einem Lehrling übt hier seine sehr erwünschte Tätigkeit durch Herstellung mannigfacher, ohne Fabrikbetrieb ausführbarer Apparate, sowie durch rasche und zweckmäßige Ausführung von Reparaturen. Diese Einrichtung bewährt sich ausgezeichnet sowohl bei der Herstellung von besonderen, für bestimmte Untersuchungen erforderlichen Vorrichtungen, wie auch durch die Möglichkeit, die Wirkungen kleiner Unglücksfälle sofort unschädlich zu machen.

Im dritten Stockwerk hat das physikalische Institut außer den schon erwähnten Räumen noch ein zweckmäßig und hübsch ausgestattetes Bibliothekzimmer mit Zeitschriften und Lehrbüchern, ferner Arbeitszimmer für die drei Assistenten, Übungs- und Praktikantenräume. In den Übungsräumen, welche zusammen etwa 115 qm Bodenfläche haben, befinden sich in Schränken die hier gebrauchten Meßapparate und werden in der seit Kohlrauschs Vorgang

allgemein üblichen Art des physikalischen Praktikums zum Unterricht benutzt; hauptsächlich nehmen die Studierenden der landwirtschaftlich-technischen Abteilung an diesen Übungen teil. Die Übungsräume sowohl wie die für wissenschaftliche Untersuchungen dienenden-Praktikantenzimmer sind mit den erforderlichen Zuleitungen für Gas, Wasser, Elektrizität, sowie mit Verdunkelungsvorrichtungen, Werkzeug usw. ausgestattet.

Einige weitere Arbeitszimmer befinden sich noch im Keller des Hörsaalgebäudes; diese Räume sind sämtlich hell, trocken, mit Zentralheizung versehen und zeichnen sich durch Erschütterungsfreiheit (namentlich auf den isoliert gemauerten Pfeilern) und geringe Temperaturschwankung aus. Unter und auf dem flachen Dache des Hörsaalgebäudes ist endlich die meteorologische Station untergebracht. Auf dem Dache befinden sich die zu den regelmäßigen, dreimal täglich geschehenden Terminablesungen benutzten Thermometer, Hygrometer, Windfahnen und Regenmesser, sowie die zur fortlaufenden Aufzeichnung von Windrichtung, Windstärke, Temperatur und Niederschlag dienenden Apparatteile. Außerdem sind zwei gemauerte Pfeiler zur festen Aufstellung von Apparaten vorhanden und werden zurzeit hauptsächlich als Standort für den Theodoliten benutzt, mit welchem die Verfolgung der Pilotballons zur Erforschung der Luftbewegung geschieht. Unter dem Dach ist ein „Registrierzimmer" eingerichtet, welches die Uhrwerke und Registriervorrichtungen der außen befindlichen Aufzeichnungsapparate enthält, außerdem den seit Dezember 1883 an der Hochschule in Gang befindlichen Barographen (System: Sprung-Fueß), ein Normalbarometer usw. Dieser Raum hat zur Erzielung von Isothermie eine hölzerne Wandbekleidung und zwischen dieser und der Mauer eine isolierende Luftschicht, die nach Bedarf durch Gasheizung erwärmt werden kann. Einige andere Räume des Dachgeschosses dienen zur Bearbeitung und Aufbewahrung der meteorologischen Aufzeichnungen, zur photographischen Entwickelung, für Versuche und gelegentlich auch für meteorologische Übungen. In unmittelbarer Nachbarschaft dieser Institutsräume ist die Dienststelle des öffentlichen Wetterdienstes untergebracht, welche von dem Berliner Wetterbureau (Leiter: Professor Dr. Leß) verwaltet wird und die tägliche Herausgabe von Wetterkarten und Prognosen besorgt. Auch liegen hier die Wohnungen für einige Assistenten und Diener.

Der Zugang zu den Hörsälen geschieht von dem im westlichen Teil des Hörsaalgebäudes liegenden Treppenhause aus. Die Haupttreppe führt zu den im höchsten Teil des großen Hörsaals hinter den Sitzen angebrachten Eingangstüren; außerdem sind noch zwei gesonderte Nebentreppen vorhanden, die zur Galerie des unteren Hörsaals und zu zwei in halber Höhe des oberen Hörsaals rechts und links befindlichen Türen führen, so daß man von hier aus zu den vorderen Sitzreihen gelangen kann, ohne vorher die ganze Höhe des Saales erklimmen zu müssen. Für die Arbeits- und sonstigen Institutsräume, sowie zur Verbindung der Stockwerke sind noch vier Treppen und zwei Fahrstühle vorhanden.

Die Baukosten, einschließlich Grunderwerb für die beiden Bauteile, welche das tierphysiologische und das physikalische Institut, fünf Hörsäle, sowie eine Anzahl sonstiger Räume und Dienstwohnungen enthalten, betrugen 1 235 000 M. und für die innere Einrichtung 424 000 M., wovon auf das physikalische Institut 190 000 M. kommen. Der Bau unterstand der Oberleitung des Geheimen Oberbaurat Delius vom Ministerium der öffentlichen Arbeiten und wurde ausgeführt unter Regierungs- und Baurat Blau durch den Landbauinspektor Gerhardt und später durch den Baurat v. Bandel, dem als örtlicher Bauleiter Regierungsbaumeister Oehme zugewiesen war. Wir, die wir in den neuen Räumen arbeiten dürfen, tun es in der Empfindung lebhaften Dankes sowohl gegen das Königliche Ministerium für Landwirtschaft, Domänen und Forsten, welches die hohen Baukosten zur Verfügung stellte, wie auch gegen die ausführenden Architekten, unter denen außer den Vorgenannten auch der an den Vorarbeiten beteiligte Baurat Kern erwähnt werden muß. Alle diese Herren haben in mehrjähriger, hingebungsvoller Arbeit und in sorgfältigem Eingehen auf die unsererseits ausgesprochenen Anträge und Wünsche ein Werk geschaffen, in welchem hohe Zweckmäßigkeit mit künstlerischer Durcharbeitung in schönster Weise vereinigt ist.

(Eingegangen 28. März 1911.)

BESPRECHUNGEN.

P. M. Balcells, L'observation solaire. Mém. de l'Observatoire de l'Ebre. No. 2. 4. 133 S. Barcelona 1909.

P. J. G. Mollá, La section électrique. Mém. de l'Observatoire de l'Ebre. No. 4. 4. 123 S. Barcelona 1909.

R. Cirera, Boletin mensual del Observatorio del Ebro en Tortosa. 1. Nr. 1. Januarheft. 4. 85 S. Barcelona 1910.

Bei Tortosa, Provinz Katalonien, in der Nähe der Deltamündung des Ebro, ist in den letzten Jahren ein reich ausgestattetes und wissenschaftlich vorzüglich geleitetes Observatorium entstanden, das vornehmlich die Beziehungen zwischen Sonnentätigkeit und den geophysikalischen Vorgängen untersuchen soll. In den Bereich seiner Arbeiten gehören daher dauernde Verfolgung der Sonnentätigkeit, des Erdmagnetismus, der Erdelektrizität einschließlich der Erdströme, der Seismik und der meteorologischen Elemente.

Die Hefte 2 und 4 geben ausführliche Beschreibungen der aufgestellten Instrumente für Sonnenphysik und Erdelektrizität. Ein ausgezeichnet verfaßter Text wird durch gute Photographien und äußerst fein durchdachte schematische Zeichnungen ergänzt.

Während sonst ein Observatorium nach und nach sein Arbeitsfeld vergrößert, werden in Tortosa sämtliche geplante Messungen gleich in vollem Umfange aufgenommen. Dies beruht wohl in der großen Erfahrung seines Leiters Cirera als Direktor des früheren Observatoriums in Manila.

Die dritte Arbeit stellt das erste Heft der laufenden Beobachtungen dar (jetzt April 1911 liegen schon die endgültigen Ergebnisse vom Mai 1910 vor). Sein Inhalt bestätigt, daß Tortosa unter die besten Observatorien zu rechnen ist und jedenfalls an Größe des Arbeitsgebietes alle übrigen übertrifft. Es werden jeden Tag gemessen: Sonnenfleckenrelativzahl und heliographische Lage der Flecken und Fackeln, Luftdruck, Lufttemperatur und -feuchtigkeit, Regenmenge, Sonnenscheindauer, Windrichtung und -stärke, Wolkenzug, Bewölkungsgröße, luftelektrische Zerstreuung und Ionenführung, Potentialgefälle am Erdboden, Hertzsche Wellen durch Blitzentladungen, die Variationen des Erdmagnetismus, die Erdströme in zwei zueinander nahezu senkrechten Leitungen. (Tortosa ist zurzeit das einzige Observatorium, das Erdströme dauernd registriert.)

Alle diese Beobachtungen werden vorzüglich tabellarisch geordnet. Das Wertvollste aber, welches diese Publikation für jeden Geophysiker bietet, ist die graphische Zusammenstellung am Schluß jedes Monatsheftes. Hier wird der Verlauf aller Elemente von Stunde zu Stunde, Tag für Tag eingetragen, und zwar so, daß alle Beobachtungen derselben Zeit untereinander stehen. Mit einem Schlage läßt sich so ein Urteil über den Zusammenhang verschiedener Phänomene gewinnen, z. B. Regen und Potentialgefälle, Erdstrom und Erdmagnetismus, Potentialgefälle und Erdstrom, Orte der Sonnenflecken und -fackeln usw. usw.

Diese umfangreiche graphische Darstellung ersetzt in weitem Maße die Originalkurven der Registrierapparate. Ihr Studium sei jedem Geophysiker daher angelegentlichst empfohlen. A. Nippoldt.

William Ramsay, La Chimie moderne. Traduit de l'anglais par H. de Miffonis. Première Partie: Chimie théorique; 162 S. Seconde Partie: Chimie descriptive; 276 S. Paris, Gauthier-Villars. 1909 u. 1911.

Da Ramsays „Moderne Chemie" bei dem Erscheinen in deutscher Übersetzung in dieser Zeitschrift (**6**, 560, 1905 und **7**, 331, 1906) bereits eingehend besprochen worden ist, so genügt es, an dieser Stelle auf die Existenz der französischen Ausgabe hinzuweisen. Werner Mecklenburg.

Max Speter, Die chemischen Grundstoffe. (Bücher der Naturwissenschaft, herausgegeben von Prof. Dr. Siegmund Günther, Bd. 8.) kl. 8. 127 S. mit 10 Figuren im Text und 10 Tafeln. Leipzig, Philipp Reclam jun. M. —40, gebunden M. —80.

Eine kurze Darstellung der Lehre von den Elementen nach allgemeinen und theoretischen Gesichtspunkten und unter besonderer Berücksichtigung der historischen Seite. Die Lektüre des Büchleins kann insbesondere jüngeren Physikern und Chemikern warm empfohlen werden. Werner Mecklenburg.

H. A. Lorentz, Sichtbare und unsichtbare Bewegungen. Deutsch von G. Siebert. Zweite, vom Verfasser revidierte Auflage. 8. 106 S. mit 40 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1910. Geh. M. 3.—, geb. M. 4.—

Diese im Frühjahr 1901 gehaltenen populären Vorträge dürften den Lesern dieser Zeitschrift bekannt sein. Die neue Auflage enthält nichts wesentlich Neues gegenüber der alten, und zwar liegt dies im Wesen der Sache. Lorentz wollte seinem Publikum nur in großen Zügen einen Einblick in die Anschauungen unserer Physik geben. Radioaktivität und Relativitätsprinzip finden sich auch in dieser neuen Auflage nicht. Sympathisch aber muß an diesen Vorträgen nach wie vor wirken die klassische Einfachheit und Klarheit der Darstellung. H. Hörig.

P. Gruner, Kurzes Lehrbuch der Radioaktivität. 8. 119 S. mit 20 Figuren im Text. Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage von „Die radioaktiven Substanzen und die Theorie des Atomzerfalls". Bern, A. Francke. 1911. M. 2.50.

Der Schwerpunkt des vorliegenden, mit einem 125 Nummern zählenden (übrigens auf die Zugänglichkeit der betreffenden Organe Rücksicht nehmenden) Literaturverzeichnis (bis Ende 1910) versehenen, zum Einarbeiten in das Gebiet der Radioaktivität wirklich brauchbaren Lehrbuchs, ruht auf der physikalischen Seite, während die rein chemischen sowie

geologischen und physiologischen Fragen außerhalb des benutzten Rahmens liegen. Dank einer ausgezeichnet klaren und sehr gewissenhaften Darstellung, bringt der Verfasser auf 105 Seiten viel mehr, als man auf den ersten Blick denkt. Die mathematischen Ableitungen, zum Teil in kleinem Druck, sind zwar kurz, aber so gehalten, daß der Leser alles Nötige zum Weiterarbeiten in der Hand hat. Hervorzuheben sind auch die ziemlich zahlreichen und instruktiven numerischen Angaben sowie ein gut gearbeitetes alphabetisches Register. Der Stoff ist wie folgt geordnet: I. Historische Einleitung. II. Strahlungen. III. Der radioaktive Umwandlungsprozeß. IV. Die radioaktiven Substanzen. V. Anhang (namentlich über die Meßmethoden der Radioaktivität).

Die Schrift verdient warm empfohlen zu werden.

H. Hörig.

The Mineral resources of the Philippine islands. Issued by the division of geology and mines, bureau of science, Warren D. Smith, chief. Manila 1910. S. 6—79.

Es werden die Mineralerträge der Philippinen mit besonderer Berücksichtigung des Jahres 1909 beschrieben, wobei es sich hauptsächlich um Gold, Kupfer, Eisenglanz, Magneteisen, silberhaltigen Bleiglanz, Manganoxyd, etwas Platin, Zinkblende, Antimonglanz, Molybdänglanz, Quecksilber, Zinnober, Arsen, tertiäre Kohle (mit 54 Proz. Kohlenstoff im Maximum), Baustein (vulkanischer Tuff), Kalk, Marmor, Ton, Erdöl und Erdgas handelt; daneben werden noch gewonnen: Asbest, Glassand, Graphit, Glimmer, Talk, Mineralwässer, Sandstein, Polierschiefer, Gips, Schwefelkies und Schwefel in geringen Mengen.

Johnsen.

Tagesereignisse.

Das **Technische Museum für Industrie und Gewerbe in Wien** veröffentlicht soeben einen künstlerisch ausgestatteten Aufruf, dem wir entnehmen, daß das sechzigjährige Regierungsjubiläum des Kaisers Franz Josef I. der österreichischen Industrie den Anlaß bot, unter Mitwirkung des Staates und der Stadt Wien dieses neue Museum zu errichten. Das eine Fläche von 20000 Quadratmetern bedeckende Museumsgebäude, dessen Grundsteinlegung am 20. Juni 1909 erfolgte, wird sich nun bald gegenüber dem Schlosse Schönbrunn als ein dauerndes Denkmal des Monarchen erheben. Das Technische Museum soll die Entwicklung der industriellen und gewerblichen Arbeit und die Großtaten der Technik in geschichtlicher Reihenfolge aufzeigen, es will aber auch den technischen Leistungen unserer Zeit gerecht werden und durch periodische Fachausstellungen die Fortschritte auf diesem Gebiete fördern. Kein schweigendes Museum soll erstehen, sondern eine lebende, der Allgemeinheit gewidmete Bildungsstätte, die die wissenschaftlichen Voraussetzungen und die wirtschaftlichen Ziele der Technik laut verkündet. Ein ansehnlicher Sammlungsbestand ist bereits gesichert, denn die Einverleibung umfangreicher und wertvoller staatlicher Sammlungen, die bisher zerstreut angeordnet waren, steht unmittelbar bevor. Noch fehlen aber viele Glieder in der Kette der technischen Entwicklung. Deshalb ergeht an die Vertreter der technischen Wissenschaft, der Industrie und des Gewerbes der Ruf, an dem großen Werke mitzuarbeiten und ihm bei der Beschaffung und Auswahl der Museumsobjekte ihre Unterstützung angedeihen zu lassen. Alle Gegenstände, die die technische Arbeit in ihren Voraussetzungen, an ihren Mitteln und durch ihre Wirkungen zu verstehen lehren, sind als Sachspenden geeignet; hauptsächlich also: Werkzeuge, Maschinen, Apparate, Modelle, Werkstoffe, Arbeitsvorgänge, Enderzeugnisse, sowie überdies auch Pläne, Zeichnungen, Bücher, Abhandlungen, Bildnisse und Handschriften. Zur vorläufigen Aufbewahrung und Sichtung der eingehenden Sachspenden hat die Staatsverwaltung geräumige Hallen in der Rotunde im k. k. Prater bereit gestellt. Die Namen der Spender werden durch Aufschriften an ihren Widmungen und durch ein Gedenkbuch festgehalten. Nähere Aufschlüsse erteilt die Geschäftsstelle des Technischen Museums, Wien I., Ebendorferstraße Nr. 6.

Auf der **4. Jahresversammlung des Deutschen Werkbundes** berichtete Dr. Leo Arons über einen neuen von ihm erfundenen Apparat, **das Chromoskop**, der zur Bestimmung von Farben dient. Der Apparat gestattet, jede mögliche Farbennuance so durch zwei Zahlen festzulegen, daß sie zu jeder Zeit und an jedem Ort in vollständig gleicher Weise wieder zur Erscheinung gebracht werden kann.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Straßburg Professor Dr. Richard Gans, bisher an der Universität Tübingen, Dr. Emil Zdarek für physiologische Chemie an der Universität Wien.

Ernannt: Der Privatdozent für anorganische Chemie an der Universität Bern Dr. Fritz Ephraim zum a. o. Professor für analytische Chemie ebenda, der a. o. Professor an der Böhmischen Universität Prag Dr. Bohumil Kucera zum ord. Professor der Physik ebenda, der ord. Professor am Polytechnikum in Zürich Dr. Georg Bredig zum ord. Professor der physikalischen Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, der Unterdirektor der Sternwarte in Nizza Dr. Louis Simonin zum Astronome titulaire am Observatorium in Paris, der wissenschaftliche Hilfsarbeiter am Königl. Astronomischen Recheninstitut in Berlin Dr. Hugo Clemens zum Observator ebenda.

Verliehen: Dem Privatdozenten für angewandte Chemie an der Universität Leipzig Dr. Gustav Heller der Titel Professor.

Gestorben: Der Chefchemiker der Ungarischen Geologischen Landesanstalt Dr. Alexander v. Kalecsinszky in Budapest, der Assistent am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden Dr. Hermann Rumpelt und der Hilfsassistent am Wissenschaftlich-Photographischen Institut derselben Hochschule Conradi.

Gesuche.

Für unser

Hochspannungs-Laboratorium

suchen wir akademisch gebildeten **Ingenieur** zu sofortigem Antritt.

Bewerbungen mit Lebenslauf und Gehaltsansprüchen etc. unter **„Personalia“** an **Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H. Kabelwerk, Nonnendamm-Berlin.**

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Danzig-Langfuhr. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

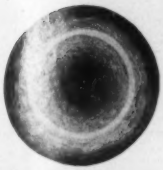


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

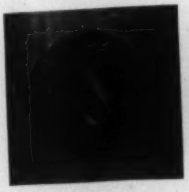


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.

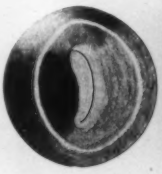


Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

O. L...mann, Struktur und Optik der Kristalltropfen.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig

Fig. 21.

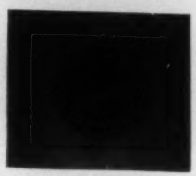


Fig. 22.

Fig. 23.

Fig. 24.

Fig. 25.

Fig. 26.

Fig. 27.

Fig. 28.

Fig. 29.

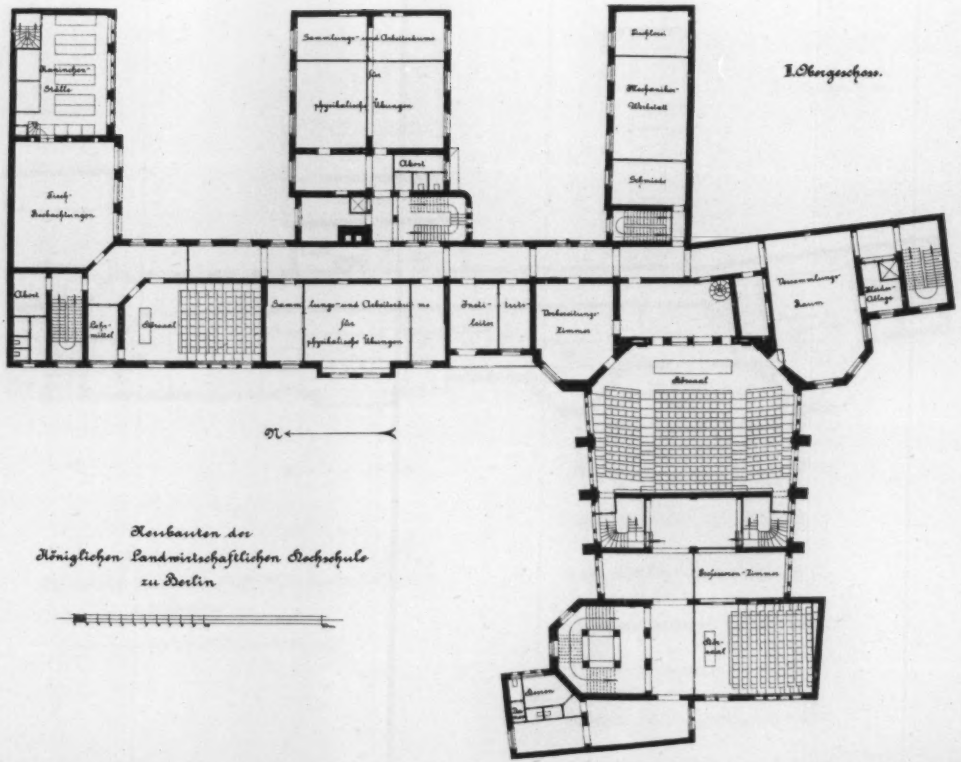
Fig. 30.

Fig. 31.

Fig. 32.

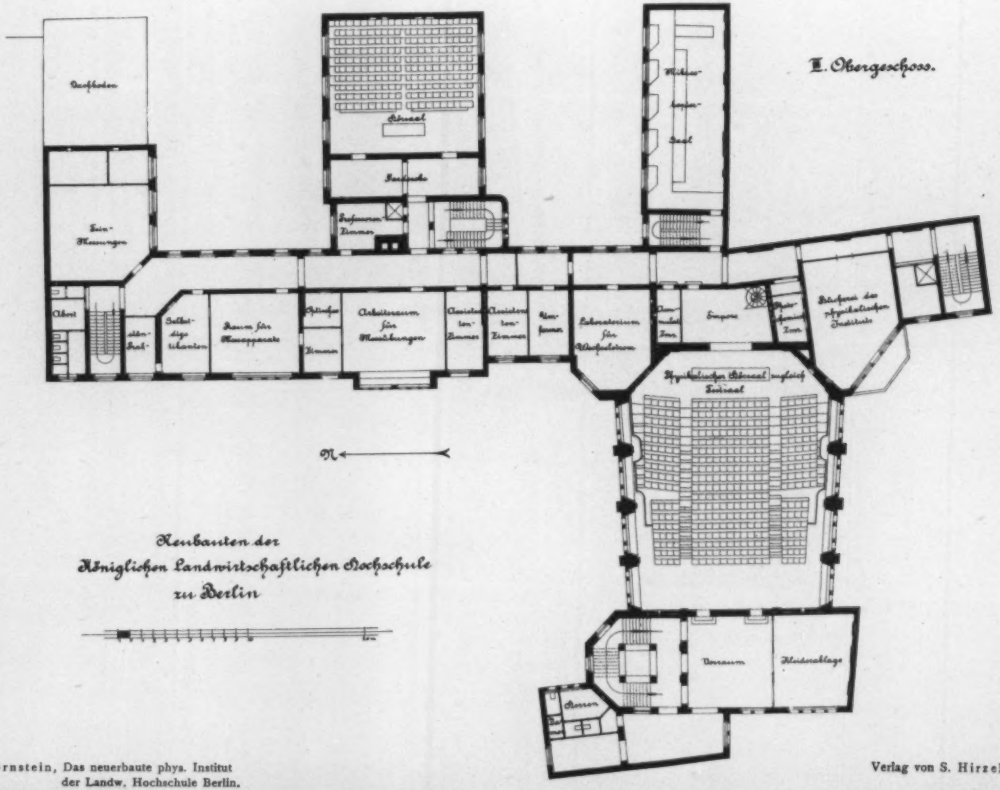
Fig. 33.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.



R. Börnstein, Das neuerbaute phys. Institut der Landw. Hochschule Berlin.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.



Neubauten der
Königlichen Landwirtschaftlichen Hochschule
zu Berlin

R. Börnstein, Das neuerbaute phys. Institut der Landw. Hochschule Berlin.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.